

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-26421

(P2000-26421A)

(43)公開日 平成12年1月25日(2000.1.25)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード(参考)
C 07 D 213/70		C 07 D 213/70	
A 01 N 43/08		A 01 N 43/08	A
43/10		43/10	A
43/40	1 0 1	43/40	1 0 1 M
43/54		43/54	B

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 44 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願平11-19418	(71)出願人	000000169 クミアイ化学工業株式会社 東京都台東区池之端1丁目4番26号
(22)出願日	平成11年1月28日(1999.1.28)	(71)出願人	000102049 イハラケミカル工業株式会社 東京都台東区池之端1丁目4番26号
(31)優先権主張番号	特願平10-30324	(72)発明者	鳥谷部 啓二 静岡県磐田郡福井町塙新田408番地の1 株式会社ケイ・アイ研究所内
(32)優先日	平成10年1月29日(1998.1.29)	(72)発明者	伊藤 稔 静岡県磐田郡福井町塙新田408番地の1 株式会社ケイ・アイ研究所内
(33)優先権主張国	日本 (JP)		

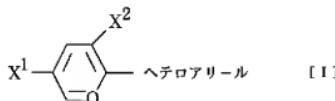
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ジアリールスルフィド誘導体及び有害生物防除剤

(57)【要約】

【課題】作物に悪影響を及ぼすことなく、種々の有害生物を殺滅防除することができるジアリールスルフィド誘導体を提供する。

【解決手段】一般式 [I]

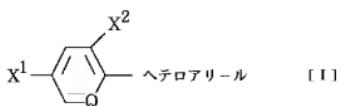


(式中、Qは窒素原子又はCX3を示し、X1はハログン原子、C1～C3のハロアルキル基、C1～C3のハロアルキルチオ基又はC1～C3のハロアルキルスルホニル基等を示し、X2はハロゲン原子、ニトロ基又はシアノ基を示し、X3は水素原子又はハロゲン原子等を示し、nは0、1又は2を示し、ヘテロアリールはチアゾール環、チオフェン環等を示す。) にて表されるジアリールスルフィド誘導体及び該ジアリールスルフィド誘導体を有効成分として含有する有害生物防除剤。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式 [I]、

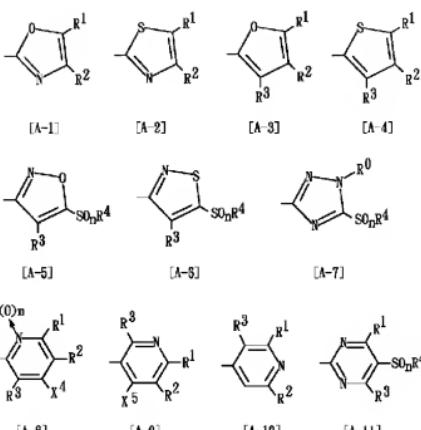
【化1】



(式中、Qは窒素原子又はC₆H₅を示し、X₁は水素原

子、ハログン原子、C₁～C₄のハロアルキル基、C₁～C₄のハロアルキヨン基、C₁～C₄のハロアルキチオ基、C₁～C₄のハロアルキルスルフィニル基又はC₁～C₄のハロアルキルスルホニル基を示し、X₂、X₃は水素原子、ハログン原子、ニトロ基、シアノ基、C₁～C₄のアルキルチオ基、C₁～C₄のアルキルスルフィニル基又はC₁～C₄のアルキルスルホニル基を示し、ヘテロアリール基は一般式、

[化2]



で表される基を示し、上記式中、mは0又は1を示し、R₀は水素原子、C₁～C₄のアルキル基（該基はハログン原子、シアノ基、C₁～C₄のアルコキシ基又はC₁～C₄のアルキルカルボニルオキシ基によりモノ置換又はポリ置換されてもよい）、C₂～C₄のアルケノイル基（該基はハログン原子又はシアノ基によりモノ置換又はポリ置換されてもよい）又はC₂～C₄のアルキニル基（該基はハログン原子又はシアノ基によりモノ置換又はポリ置換されてもよい）を示し、R₁、R₂及びX₄は互いに独立して水素原子、ハログン原子、シアノ基、ニトロ基、ヒドロキシル基、C₁～C₄のアルキル基（該基はハログン原子、シアノ基、ヒドロキシル基、C₁～C₄のアルコキシ基、C₁～C₄のアルキルカルボニルオキシ基、C₁～C₄のハロアルキルカルボニルオキシ基、C₁～C₄のアルキルオキチオ基、チオシアノ基、C₁～C₄のジアルキルアミノ基、C₁～C₄のアルキルスルホニル基、C₁～C₄のハロアルキルチオ基、C₁～C₄のハバアルキルスルホニル基又はC₁～C₄のアルコキカルボニルアミノ基によりモノ置換又はポリ置換されてもよい）、C₂～C₄のアルケノイル基（該基は

はハログン原子又はシアノ基によりモノ置換又はボリ置換されてもよい)、C₂～C₄のアルキニル基(該基はハログン原子又はシアノ基によりモノ置換又はボリ置換されてもよい)、C₁～C₄のアルコキシ基(該基はハログン原子、シアノ基、ヒドロキシル基、C₁～C₄のアルコキシ基、C₁～C₄のアルコキシカルボニル基、C₁～C₄のヘアアルコキシカルボニル基又はC₁～C₄のアルキルオキソ基によりモノ置換又はボリ置換されてもよい)、C₂～C₄のアルケニルオキシ基(該基はハログン原子又はシアノ基によりモノ置換又はボリ置換されてもよい)、C₂～C₄のアルキニルオキシ基(該基はハログン原子又はシアノ基によりモノ置換又はボリ置換されてもよい)、S、O或R₄(式中、R₄はC₁～C₄のアルキル基、C₃～C₆のシクロアルキル基、C₄～C₇のシクロアルキルメチル基、C₁～C₄のヘアアルキル基、C₂～C₄のアルケニル基又はC₂～C₄のアルキニル基を示し、nは0～2の整数を示す。)、N、R₅R₆R₇[式中、R₅及びR₆は互いに独立して、水素原子、C₁～C₄のアルキル基(該基はハログン原子、シアノ基、ヒドロキシル基、C₁～C₄のアルコキシ

基、C1～C4のアルコキシカルボニル基、C1～C4のハロアルコキシカルボニル基又はC1～C4のアルキルチオ基によりモノ置換又はポリ置換されてもよい)、C2～C4のアルケニル基(該基はハログン原子又はシアノ基によりモノ置換又はポリ置換されてもよい)又はC2～C4のアルキニル基(該基はハログン原子又はシアノ基によりモノ置換又はポリ置換されてもよい)を示す。]、N(COR7)R5[式中、R5は前記と同じ意味を示し、R7は水素原子、C1～C4のアルキル基(該基はハログン原子、シアノ基又はC1～C4のアルコキシ基によりモノ置換又はポリ置換されてもよい)、C1～C4のアルコキシン基(該基はハログン原子、シアノ基又はC1～C4のアルコキシ基によりモノ置換又はポリ置換されてもよい)、C2～C4のアルケニル基(該基はハログン原子又はシアノ基によりモノ置換又はポリ置換されてもよい)、C2～C4のアルキニル基(該基はハログン原子、シアノ基又はC1～C4のアルコキシ基によりモノ置換又はポリ置換されてもよい)、C2～C4のアルコキシ基(該基はハログン原子、シアノ基又はC1～C4のアルコキシ基によりモノ置換又はポリ置換されてもよい)、フェニル基(該基はハログン原子、シアノ基、C1～C4のアルキル基又はC1～C4のアルコキシ基によりモノ置換又はポリ置換されてもよい)、C2～C4のアルキニル基(該基はハログン原子又はシアノ基によりモノ置換又はポリ置換されてもよい)、C2～C4のアルケニルオキシ基(該基はハログン原子によりモノ置換又はポリ置換されてもよい)を示す。]、COR5、CO2R5[式中、R5は前記と同じ意味を示す。]又はC(R5)=NOR6[式中、R5及びR6は前記と同じ意味を示す。]を示すが、少なくともR1もしくはR2の何れか一方又はR1、R2もしくはX4の一つはSONR4[式中、R4及びnは前記と同じ意味を示す。]を示し、R3及びX5は水素原子、ハログン原子、シアノ基、ニトロ基、ヒドロキシル基、C1～C4のアルキル基(該基はハログン原子、シアノ基、ヒドロキシル基、C1～C4のアルコキシ基、C1～C4のアルキルチオ基又はC1～C4のジアルキルアミノ基によりモノ置換又はポリ置換されてもよい)、C2～C4のアルケニル基(該基はハログン原子によりモノ置換又はポリ置換されてもよい)、C1～C4のアルコキシ基(該基はハログン原子、C1～C4のアルコキシ基又はC1～C4のアルキルチオ基により

C4のアルケニル基(該基はハログン原子又はシアノ基によりモノ置換又はポリ置換されてもよい)、C2～C4のアルキニル基(該基はハログン原子又はシアノ基によりモノ置換又はポリ置換されてもよい)、C1～C4のアルコキシ基(該基はハログン原子、シアノ基、ヒドロキシル基、C1～C4のアルコキシ基、C1～C4のアルコキシカルボニル基、C1～C4のハロアルコキシカルボニル基又はC1～C4のアルキルチオ基によりモノ置換又はポリ置換されてもよい)、C2～C4のアルケニルオキシ基(該基はハログン原子又はシアノ基によりモノ置換又はポリ置換されてもよい)、C2～C4のアルキニルオキシ基(該基はハログン原子又はシアノ基によりモノ置換又はポリ置換されてもよい)、COR5、CO2R5[式中、R5は前記と同じ意味を示す。]、NR5R6、C(R5)=NOR6[式中、R5、R6は前記と同じ意味を示す。]又はN(COR7)R5[式中、R5及びR6は前記と同じ意味を示す。]を示す。ただし、X1およびX2が同時に水素原子となることはなく、さらにヘテロアリール基が一般式[A-7]の時、R4はC4～C7のシクロアルキルメチル基又はC1～C6のハロアルキル基を示す。)にて表されるジアリールスルフイド誘導体。

【請求項2】 請求項1記載のジアリールスルフイド誘導体を有効成分として含有する有害生物防除剤。

【請求項3】 一般式

【化3】



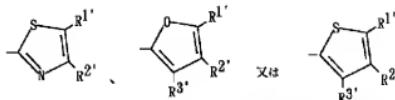
(式中

【化4】



は一般式、

【化5】

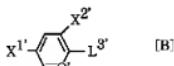


[A-2']
で表される基を示し、上記式中、R1'及びR2'は互いに独立して水素原子、ハログン原子、C1～C4のアルキル基(該基はハログン原子、C1～C4のアルコキシ基、C1～C4のアルキルチオ基又はC1～C4のジアルキルアミノ基によりモノ置換又はポリ置換されてもよい)、C2～C4のアルケニル基(該基はハログン原子によりモノ置換又はポリ置換されてもよい)、C1～C4のアルコキシ基(該基はハログン原子、C1～C4のアルコキシ基又はC1～C4のアルキルチオ基により

A-3']
モニ置換又はポリ置換されてもよい)、C2～C4のアルケニルオキシ基(該基はハログン原子によりモノ置換又はポリ置換されてもよい)、SONR4'[式中、R4'はC1～C4のアルキル基、C3～C6のシクロアルキル基、C4～C7のシクロアルキルメチル基、C1～C4のハロアルキル基、C2～C4のアルケニル基又はC2～C4のアルキニル基を示し、nは0～2の整数を示す。]、NR5'R6'[式中、R5'及びR6'は互いに独立して、C1～C4のアルキル基(該基はハ

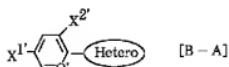
ロゲン原子、C 1～C 4 のアルコキシ基又は C 1～C 4 のアルキルチオ基によりモノ置換又はポリ置換されてもよい) 又は C 2～C 4 のアルケニル基(該基はハロゲン原子によりモノ置換又はポリ置換されてもよい)を示す。] を示し、R' 3' は水素原子、ハロゲン原子、C 1～C 4 のアルキル基(該基はハロゲン原子によりモノ置換又はポリ置換されてもよい)、C 2～C 4 のアルケニル基(該基はハロゲン原子によりモノ置換又はポリ置換されてもよい)、C 1～C 4 のアルコキシ基(該基はハロゲン原子、C 1～C 4 のアルコキシ基又は C 1～C 4 のアルキルチオ基によりモノ置換又はポリ置換されてもよい)、C 2～C 4 のアルケニルオキシ基(該基はハロゲン原子によりモノ置換又はポリ置換されてもよい)又は NR' 5' R' 6' (式中、R' 5'、R' 6' は前記と同じ意味を示す。) を示す。] で表されるヘテロアリールリチウムと、一般式

【化6】



(式中、Q' は窒素原子又は CX 3' を示し、X 1' は水素原子、ハロゲン原子、C 1～C 4 のハロアルキル基、C 1～C 4 のハロアルコキシ基、C 1～C 4 のハロアルキルチオ基、C 1～C 4 のハロアルキルスルフィル基又は C 1～C 4 のハロアルキルスルホニル基を示し、X 2'、X 3' は水素原子、ハロゲン原子、ニトロ基、C 1～C 4 のアルキルチオ基、C 1～C 4 のアルキルスルフィニル基又は C 1～C 4 のアルキルスルホニ基を示し、L 3' はハロゲン原子を示す。但し、X 1' より X 2' が同時に水素原子となることはない。) で表される化合物とを反応させることによる、一般式

【化7】



(X 1'、X 2'、

【化8】



及び Q' は前記同じ意味を示す。) で表される化合物の製造方法。

【請求項4】 一般式 [B] で表される化合物の Q' が CX 3' で、X 2' 及び X 3' が塩素原子であり、L 3' がフッ素原子である、請求項3記載の一般式 [B-A] で表される化合物の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】 本発明は、新規なジアリールスルフィド誘導体及びこれを有効成分として含有する有害生物防除剤に関するものである。

【0 0 0 2】

【従来の技術】 これまでジアリールスルフィド誘導体が殺虫剤として使用し得ることが、例えば、東ドイツ特許 2 2 2 0 2 0 号公報明細書、東ドイツ特許 2 2 2 0 2 1 号公報明細書、ヨーロッパ特許 3 6 7 1 1 号公報明細書及び米国特許 3 8 7 9 5 5 3 号明細書等に報告されているが、本発明のジアリールスルフィド誘導体は未だ知られていない。

【0 0 0 3】

【発明が解決しようとする課題】 近年、既存の市販殺虫剤には残留、蓄積、環境汚染等の問題から使用が規制されたり、長期使用によって抵抗性害虫が発生し、効力の薄れたものも出ている。そのため低薬量において高い効力を有し、安全性に優れた殺虫剤の開発が望まれている。

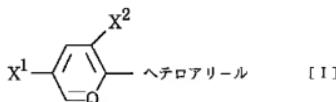
【0 0 0 4】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、このような状況に鑑み種々のジアリールスルフィド誘導体を合成し、その生理活性について検討を重ねた。その結果、本発明化合物が種々の有害生物、特に農園芸有害生物であるコナガ、ニカミイガ、シロイチモジョトウ等に代表される鞘翅目害虫、トビイロウンカ、ツマグロヨコバイ、ワタアラムシ等に代表される半翅目害虫、ナミヒダニ、リングハダニ等に代表されるハダニ類及びアズキゾウムシ等に代表される鞘翅目害虫に卓効を示すを見いだし、本発明を完成したものである。

【0 0 0 5】 即ち、本発明は(1)一般式 [I]、

【0 0 0 6】

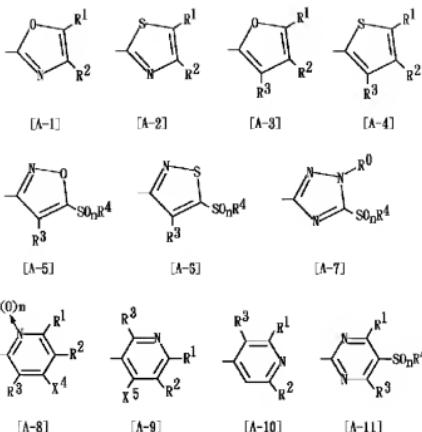
【化9】



(式中、Q は窒素原子又は CX 3 を示し、X 1 は水素原子、ハロゲン原子、C 1～C 4 のハロアルキル基、C 1～C 4 のハロアルコキシ基、C 1～C 4 のハロアルキルチオ基、C 1～C 4 のハロアルキルスルフィル基又は C 1～C 4 のハロアルキルスルホニル基を示し、X 2、X 3 は水素原子、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、C 1～C 4 のアルキルチオ基、C 1～C 4 のアルキルスルフィニル基又は C 1～C 4 のアルキルスルホニ基を示し、ヘテロアリール基は一般式、

【0 0 0 7】

【化10】



で表される基を示し、上記式中、mは0又は1を示し、R 0は水素原子、C 1～C 4のアルキル基（該基はハログン原子、シアノ基、C 1～C 4のアルコキシ基又はC 1～C 4のアルキルカルボニルオキシ基によりモノ置換又はポリ置換されてもよい）、C 2～C 4のアルケニル基（該基はハログン原子又はシアノ基によりモノ置換又はポリ置換されてもよい）、C 2～C 4のアルケニル基（該基はハロゲン原子又はシアノ基によりモノ置換又はポリ置換されてもよい）を示し、R 1、R 2及びX 4は互いに独立して水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、ヒドロキシル基、C 1～C 4のアルキル基（該基はハロゲン原子、シアノ基、ヒドロキシル基、C 1～C 4のアルコキシ基、C 1～C 4のアルキルカルボニルオキシ基、C 1～C 4のハロアルキルカルボニルオキシ基、C 1～C 4のアルキルチオ基、チオシアノ基、C 1～C 4のジアルキルアミノ基、C 1～C 4のアルキルスルホニル基、C 1～C 4のハロアルキルチオ基、C 1～C 4のアルコキシカルボニルアミノ基によりモノ置換又はポリ置換されてもよい）、C 2～C 4のアルケニル基（該基はハロゲン原子又はシアノ基によりモノ置換又はポリ置換されてもよい）、C 2～C 4のアルケニル基（該基はハロゲン原子又はシアノ基によりモノ置換又はポリ置換されてもよい）、C 1～C 4のアルコキシ基（該基はハロゲン原子、シアノ基、ヒドロキシル基、C 1～C 4のアルコキシ基によりモノ置換又はポリ置換されてもよい）、C 1～C 4のアルコキシカルボニル基、C 1～C 4のハロアルコキシカルボニル基又はC 1～C 4のアルキルチオ基によりモノ置換又はポリ置換されてもよい）、C 2～C 4のアルケニル基（該基はハロゲン原子又はシアノ基によりモノ置換又はポリ置換されてもよい）、C 2～C 4のアルケニル基（該基はハロゲン原子又はシアノ基によりモノ置換又はポリ置換されてもよい）、C 2～C 4のアルケニルオキシ基（該基はハロゲン原子によりモノ置換又はポリ置換されてもよい）、フェニル基（該基はハロゲン原子、シアノ基、C 1～C 4のアルキル基又はC 1～C 4のアルコキシ基によりモノ置換又はポリ置換されてもよい）、

れてもよい）、C 2～C 4のアルキニルオキシ基（該基はハロゲン原子又はシアノ基によりモノ置換又はポリ置換されてもよい）、S On R 4【式中、R 4はC 1～C 4のアルキル基、C 3～C 6のシクロアルキル基、C 4～C 7のシクロアルキルメチル基、C 1～C 4のハロアルキ基、C 2～C 4のアルケニル基又はC 2～C 4のアルキニル基を示し、nは0～2の整数を示す。】、N R 5 R 6【式中、R 5及びR 6は互いに独立して、水素原子、C 1～C 4のアルキル基（該基はハロゲン原子、シアノ基、ヒドロキシル基、C 1～C 4のアルコキシ基、C 1～C 4のアルコキシカルボニル基、C 1～C 4のハロアルコキシカルボニル基又はC 1～C 4のアルキルチオ基によりモノ置換又はポリ置換されてもよい）、C 2～C 4のアルケニル基（該基はハロゲン原子又はシアノ基によりモノ置換又はポリ置換されてもよい）又はC 2～C 4のアルケニル基（該基はハロゲン原子又はシアノ基によりモノ置換又はポリ置換されてもよい）、C 2～C 4のアルケニル基（該基はハロゲン原子又はシアノ基によりモノ置換又はポリ置換されてもよい）を示す。】、N（COR 7）R 5【式中、R 5は前記と同じ意味を示し、R 7は水素原子、C 1～C 4のアルキ基（該基はハロゲン原子、シアノ基又はC 1～C 4のアルコキシ基によりモノ置換又はポリ置換されてもよい）、C 2～C 4のアルケニル基（該基はハロゲン原子又はシアノ基によりモノ置換又はポリ置換されてもよい）、C 1～C 4のアルコキシ基（該基はハロゲン原子、シアノ基又是C 1～C 4のアルコキシ基によりモノ置換又はポリ置換されてもよい）、C 2～C 4のアルケニル基（該基はハロゲン原子又是シアノ基によりモノ置換又はポリ置換されてもよい）、C 2～C 4のアルケニルオキシ基（該基はハロゲン原子によりモノ置換又はポリ置換されてもよい）、フェニル基（該基はハロゲン原子、シアノ基、C 1～C 4のアルキル基又是C 1～C 4のアルコキシ基によりモノ置換又はポリ置換されてもよい）、

C 2～C 4 のアルキニル基（該基はハログン原子又はシアノ基によりモノ置換又はポリ置換されてもよい）又はC 2～C 4 のアルキニルオキシ基を示す。】、COR 5、CO₂R 5（式中、R 5は前記と同じ意味を示す。）又はC (R 5) = NOR 6（式中、R 5及びR 6は前記と同じ意味を示す。）を示すが、少なくともR 1もしくはR 2の何れか一方又はR 1、R 2もしくはX 4の一つはSON R 4（式中、R 4及びnは前記と同じ意味を示す。）を示し、R 3及びX 5は水素原子、ハログン原子、シアノ基、ニトロ基、ヒドロキシル基、C 1～C 4 のアルキル基（該基はハログン原子、シアノ基、ヒドロキシル基、C 1～C 4 のアルコキシ基、C 1～C 4 のアルキルカルボニルオキシ基、C 1～C 4 のハロアルキルカルボニルオキシ基又はC 1～C 4 のアルキルチオ基によりモノ置換又はポリ置換されてもよい）、C 2～C 4 のアルケニル基（該基はハログン原子又はシアノ基によりモノ置換又はポリ置換されてもよい）、C 2～C 4 のアルキニル基（該基はハログン原子又はシアノ基によりモノ置換又はポリ置換されてもよい）、C 1～C 4 のアルコキシ基（該基はハログン原子、シアノ基、ヒドロキシル基、C 1～C 4 のアルコキシ基、C 1～C 4 のアルコキシカルボニル基、C 1～C 4 のハロアルコキシカルボニル基又はC 1～C 4 のアルキルチオ基によりモノ置換又はポリ置換されてもよい）、C 2～C 4 のアルケニルオキシ基（該基はハログン原子又はシアノ基によりモノ置換又はポリ置換されてもよい）、C 2～C 4 の

アルキニルオキシ基（該基はハログン原子又はシアノ基によりモノ置換又はポリ置換されてもよい）、COR 5、CO₂R 5（式中、R 5は前記と同じ意味を示す。）、NR₅R 6、C (R 5) = NOR 6（式中、R 5、R 6は前記と同じ意味を示す。）又はN (COR 7) R 5（式中、R 5及びR 7は前記と同じ意味を示す。）を示す。ただし、X 1およびX 2が同時に水素原子となることはなく、さらにヘテロアリール基が一般式【A-7】の時、R 4はC 4～C 7のシクロアルキルメチル基又はC 1～C 6のハロアルキル基を示す。】にて表されるジアリールスルフィド誘導体及び、（2）一般式【1】記載のジアリールスルフィド誘導体を有効成分として含有する有害生物防除剤（3） 一般式

【0 0 0 8】

【化11】

Li — [A]

(式中

【0 0 0 9】

【化12】

—

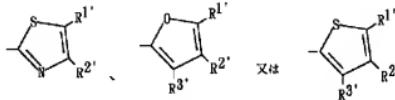
は一般式、

【0 0 1 0】

【化13】

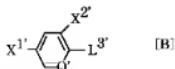
で表される基を示し、上記式中、R 1' 及びR 2' は互いに独立して水素原子、ハログン原子、C 1～C 4 のアルキル基（該基はハログン原子、C 1～C 4 のアルコキシ基、C 1～C 4 のアルキルチオ基又はC 1～C 4 のジアルキルアミノ基によりモノ置換又はポリ置換されてもよい）、C 2～C 4 のアルケニル基（該基はハログン原子によりモノ置換又はポリ置換されてもよい）、C 1～C 4 のアルコキシ基（該基はハログン原子、C 1～C 4 のアルコキシ基又はC 1～C 4 のアルキルチオ基によりモノ置換又はポリ置換されてもよい）、C 2～C 4 のアルケニルオキシ基（該基はハログン原子によりモノ置換又はポリ置換されてもよい）、SON R 4'（式中、R 4' はC 1～C 4 のアルキル基、C 3～C 6のシクロアルキル基、C 4～C 7のシクロアルキルメチル基、C 1～C 4 のハロアルキル基、C 2～C 4 のアルケニル基又はC 2～C 4 のアルキニル基を示し、nは0～2の整数を示す。）、NR_{5'}R 6'（式中、R 5'、R 6' は前記と同じ意味を示す。）を示す。】で表されるヘテロアリールリチウムと、一般式

【0 0 1 1】



ロゲン原子、C 1～C 4 のアルコキシ基又はC 1～C 4 のアルキルチオ基によりモノ置換又はポリ置換されてもよい）又はC 2～C 4 のアルケニル基（該基はハログン原子によりモノ置換又はポリ置換されてもよい）を示す。】を示し、R 3' は水素原子、ハログン原子、C 1～C 4 のアルキル基（該基はハログン原子、C 1～C 4 のアルコキシ基、又はC 1～C 4 のアルキルチオ基によりモノ置換又はポリ置換されてもよい）、C 2～C 4 のアルケニル基（該基はハロアルキル原子によりモノ置換又はポリ置換されてもよい）、C 1～C 4 のアルコキシ基（該基はハロアルキル原子によりモノ置換又はポリ置換されてもよい）、C 2～C 4 のアルケニルオキシ基（該基はハロアルキル原子によりモノ置換又はポリ置換されてもよい）又はNR_{5'}R 6'（式中、R 5'、R 6' は前記と同じ意味を示す。）を示す。】で表されるヘテロアリールリチウムと、一般式

【化14】



(式中、Q'は窒素原子又はCX3'を示し、X1'は水素原子、ハロゲン原子、C1～C4のハロアルキル基、C1～C4のハロアルコキシ基、C1～C4のハロアルキルオキシ基、C1～C4のハロアルキルスルフィニル基又はC1～C4のハロアルキルスルホニル基を示し、X2'、X3'は水素原子、ハロゲン原子、ニトロ基、C1～C4のアルキルチオ基、C1～C4のアルキルスルフィニル基又はC1～C4のアルキルスルホニル基を示し、L3'はハロゲン原子を示す。但し、X1'およびX2'が同時に水素原子となることはない。)で表される化合物とを反応させることによる、一般式

【0012】

【化15】



(X1'、X2'、

【0013】

【化16】



及びQ'は前記と同じ意味を示す。)で表される化合物の製造方法を提供するものである。

【0014】尚、本明細書において、用いられる用語の定義を以下に示す。

【0015】ハロゲン原子とは、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子を示す。

【0016】アルキル基とは、特に限定しない限り、炭素数が1～4の直鎖又は分岐鎖のアルキル基を意味し、例えばメチル基、エチル基、n-ブロピル基、イソブロピル基、n-ブーペチル基、イソブーペチル基、sec-ブーペチル基、tert-ブーペチル基等を挙げることができる。

【0017】シクロアルキル基とは、炭素数が3～6のシクロアルキル基を示し、例えばシクロプロピル基、シクロヘキシル基等を挙げることができる。

【0018】シクロアルキルメチル基とは、シクロアルキル部分が上記の意味である(シクロアルキル)-CH2-基を示し、例えばシクロプロピルメチル基等を挙げることができる。

【0019】アルケニル基とは、炭素数が2から4の直鎖又は分岐鎖のアルケニル基を示し、例えばエチニル基、2-ブロベニル基等を挙げができる。

【0020】アルケニルオキシ基とは、アルケニル部分

が上記の意味である(アルケニル)-O-基を示し、例えばアリルオキシ基等を挙げることができる。

【0021】アルキニル基とは、炭素数が2から4の直鎖又は分岐鎖のアルキニル基を示し、例えばプロパルギル基等を挙げることができる。

【0022】アルキニルオキシ基とは、アルキニル部分が上記の意味である(アルキニル)-O-基を示し、例えばプロパルギルオキシ基等を挙げができる。

【0023】ハロアルキル基とは、特に限定しない限り、同一又は相異なるハロゲン原子1～13で置換されている炭素数が1～6の直鎖又は分岐鎖のアルキル基を示し、例えばクロロメチル基、トリフルオロメチル基、テトラフルオロエチル基等を挙げができる。

【0024】ハロアルコキシ基とは、ハロアルキル部分が上記の意味である(ハロアルキル)-O-基を示し、例えばトリフルオロメトキシ基、ジフルオロメトキシ基等を挙げができる。

【0025】ハロアルキルチオ基、ハロアルキルスルフィニル基及びハロアルキルスルホニル基とは、ハロアルキル部分が上記の意味である(ハロアルキル)-S-基、(ハロアルキル)-SO-基、(ハロアルキル)-SO2-基を示し、例えばトリフルオロメチルチオ基、トリフルオロメチルスルフィニル基、トリフルオロメチルスルホニル基等を挙げができる。

【0026】アルコキシ基とは、アルキル部分が上記の意味である(アルキル)-O-基を示し、例えばメトキシ基、エトキシ基等を挙げができる。

【0027】アルキルチオ基とは、アルキル部分が上記の意味である(アルキル)-S-基を示し、例えばメチルチオ基、エチルチオ基等を挙げができる。

【0028】アルコキシカルボニル基とは、アルコキシ部分が上記の意味である(アルコキシ)-CO-基を示し、例えばメトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基等を挙げができる。

【0029】アルキルカルボニルオキシ基とは、アルキル部分が上記の意味である(アルキル)-CO-O-基を示し、例えばアセトキシ基等を挙げができる。

【0030】ハロアルキルカルボニルオキシ基とは、ハロアルキル部分が上記の意味である(ハロアルキル)-CO-O-基を示し、例えばトリフルオロアセトキシ基等を挙げができる。

【0031】前記一般式【1】において、好ましい化合物群としては、R4がC4～C7のシクロアルキルメチル基又はC1～C6のハロアルキル基で表される化合物群が挙げられ、より好ましい化合物群としては、R4がC4～C7のシクロアルキルメチル基又はC1～C6の

ハロアルキル基であり、ヘテロアリール基が[A-2]～[A-4]又は[A-7]～[A-11]から選ばれた化合物群であり、更に好ましくは、R4がC4～C7のシクロアルキルメチル基又はC1～C6のハロアルキ

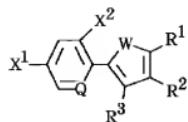
ル基であり、ヘテロアリール基が【A-2】～【A-4】又は【A-7】～【A-11】から選ばれ、X₁がハロゲン原子又はトリフルオロメチル基で表される化合物群が挙げられる。

【0032】

【発明の実施の形態】次に、一般式【I】で表される本発明化合物の代表的な具体例を表1～表18に示す。尚、化合物番号は以後の記載において参照される。

【0033】

【表1】



化合物 番 号	X ¹	X ²	R ¹	R ²	R ³	Q	W	融点(℃) 折光率(n _D ²⁰)
I- 1	C ₆ F ₅	Cl	SCl ₃	H	H	CH	S	測定不可
I- 2	C ₆ F ₅	Cl	SOCl ₃	H	H	CH	S	1.6094
I- 3	C ₆ F ₅	Cl	SO ₂ CH ₃	H	H	CH	S	
I- 4	C ₆ F ₅	F	H	SCP ₃	H	CH	S	
I- 5	C ₆ F ₅	F	H	SOCl ₃	H	CH	S	
I- 6	C ₆ F ₅	F	H	SO ₂ CF ₃	H	CH	S	
I- 7	C ₆ F ₅	Cl	SCl ₃	H	H	CCl	S	1.5011
I- 8	C ₆ F ₅	Cl	SOCl ₃	H	H	CCl	S	1.5865
I- 9	C ₆ F ₅	Cl	SO ₂ CH ₃	H	H	CCl	S	69-72
I-10	C ₆ F ₅	Cl	SCl ₃	H	H	CCl	S	1.5283
I-11	C ₆ F ₅	Cl	SOCl ₃	H	H	CCl	S	1.5358
I-12	C ₆ F ₅	Cl	SO ₂ CF ₃	H	H	CCl	S	
I-13	C ₆ F ₅	Cl	SC ₆ H ₅ -1	H	H	CCl	S	1.5709
I-14	C ₆ F ₅	Cl	SOCl ₂ -i	H	H	CCl	S	1.5732
I-15	C ₆ F ₅	Cl	SO ₂ C ₆ H ₅ -1	H	H	CCl	S	1.5339
I-16	C ₆ F ₅	Cl	SCFCI ₂	H	H	CCl	S	1.5748
I-17	C ₆ F ₅	Cl	SOClCI ₂	H	H	CCl	S	88-91
I-18	C ₆ F ₅	Cl	SO ₂ CFCl ₂	H	H	CCl	S	
I-19	C ₆ F ₅	Cl	SCl ₂	H	H	N	S	
I-20	C ₆ F ₅	Cl	SOCl ₃	H	H	N	S	70-73
I-21	C ₆ F ₅	Cl	SO ₂ CH ₃	H	H	N	S	
I-22	C ₆ F ₅	Cl	SCl ₂	CN	H	CCl	S	
I-23	C ₆ F ₅	Cl	SOCP ₃	CN	H	CCl	S	
I-24	C ₆ F ₅	Cl	SO ₂ CF ₃	CN	H	CCl	S	

【0034】

【表2】

化合物 番号	I^1	I^2	I^3	R^2	R^3	Q	W	融点(℃) 拉伸 屈折率(n_{D}^{23})
	C_2^3	Cl	SCF_3	CH_3	H	CCl	S	
I-25	C_2^3	Cl	SOC_3	CH_3	H	CCl	S	
I-26	C_2^3	Cl	SO_2C_2^3	CH_3	H	CCl	S	
I-27	C_2^3	Cl	SO_2C_2^3	CH_3	H	CCl	S	
I-28	C_2^3	Cl	SCF_3	NH_2	H	CCl	S	
I-29	C_2^3	Cl	SOC_3	NH_2	H	CCl	S	
I-30	C_2^3	Cl	SO_2C_2^3	NH_2	H	CCl	S	
I-31	C_2^3	Cl	C_2^3	SCF_3	H	CCl	S	1.5306
I-32	C_2^3	Cl	CH_3	SOC_3	H	CCl	S	106-108
I-33	C_2^3	Cl	C_2^3	SO_2C_2^3	H	CCl	S	
I-34	C_2^3	Cl	CN	SCF_3	H	CCl	S	1.5486
I-35	C_2^3	Cl	CN	SOC_3	H	CCl	S	
I-36	C_2^3	Cl	CN	SO_2C_2^3	H	CCl	S	
I-37	C_2^3	Cl	CN	SCF_3	NH_2	CCl	S	
I-38	C_2^3	Cl	CN	SOC_3	NH_2	CCl	S	
I-39	C_2^3	Cl	CN	SO_2C_2^3	NH_2	CCl	S	
I-40	C_2^3	Cl	CN	SCF_3	Cl	CCl	S	
I-41	C_2^3	Cl	CN	SCF_3	Br	CCl	S	
I-42	C_2^3	Cl	CN	SOC_3	Br	CCl	S	
I-43	C_2^3	Cl	CN	SCFCI_2	Br	CCl	S	
I-44	C_2^3	Cl	CN	SCFCI_2	Br	CCl	S	
I-45	C_2^3	Cl	CN	SCF_2	Br	CCl	S	
I-46	C_2^3	Cl	SCN	CN	H	N	S	
I-47	C_2^3	Cl	SOC_2^3	CN	H	N	S	
I-48	C_2^3	Cl	SO_2C_2^3	CN	H	N	S	
I-49	C_2^3	Cl	SCF_3	NH_2	H	CCN	S	
I-50	C_2^3	Cl	SOC_3	NH_2	H	CCN	S	
I-51	C_2^3	Cl	SO_2C_2^3	NH_2	H	CCN	S	
I-52	C_2^3	Cl	SCN	H	H	C_2^3	S	
I-53	C_2^3	Cl	SOC_3	H	H	C_2^3	S	
I-54	C_2^3	Cl	SO_2C_2^3	H	H	C_2^3	S	
I-55	C_2^3	Cl	SCF_3	H	H	CHO_2	S	

【表3】

化合物 番号	X^1	X^2	X^3	R^2	R^3	Q	W	融点(℃) 拉伸 屈折率(n_D^{23})
	C_2^2	Cl	SOC_2^2	H	H	CH_2	S	
I-56	C_2^2	Br	SCH_3	H	H	CH_2	S	
I-57	C_2^2	Br	SCH_3	H	H	CC_1	S	
I-58	Cl	Cl	SCH_3	H	H	CC_1	0	
I-59	C_2^2	Cl	SCH_3	H	H	CC_1	0	1.5606
I-60	C_2^2	Cl	SOC_2^2	H	H	CC_1	0	79-80
I-61	C_2^2	Cl	SO_2C_2^2	H	H	CC_1	0	
I-62	C_2^2	Cl	SCF_3	H	H	CC_1	0	1.5052
I-63	C_2^2	Cl	SOC_2^2	H	H	CC_1	0	
I-64	C_2^2	Cl	SO_2C_2^2	H	H	CC_1	0	
I-65	C_2^2	Cl	SCFCI_2	H	H	CC_1	0	1.5483
I-66	C_2^2	Cl	SOCFCI_2	H	H	CC_1	0	71-74
I-67	C_2^2	Cl	SO_2FCI_2	H	H	CC_1	0	
I-68	C_2^2	Cl	SCF_3	CN	H	CC_1	0	
I-69	C_2^2	Cl	SOC_2^2	CN	H	CC_1	0	
I-70	C_2^2	Cl	SO_2C_2^2	CN	H	CC_1	0	
I-71	C_2^2	Cl	SCF_3	CH_3	H	CC_1	0	
I-72	C_2^2	Cl	SOC_2^2	CH_3	H	CC_1	0	
I-73	C_2^2	Cl	SO_2C_2^2	CH_3	H	CC_1	0	
I-74	C_2^2	Cl	SCF_3	NH_2	H	CC_1	0	
I-75	C_2^2	Cl	SOC_2^2	NH_2	H	CC_1	0	
I-76	C_2^2	Cl	SO_2C_2^2	NH_2	H	CC_1	0	
I-77	C_2^2	Cl	SCF_3	SCF_3	H	CC_1	0	
I-78	C_2^2	Cl	C_2^2	SOC_2^2	H	CC_1	0	
I-79	C_2^2	Cl	C_2^2	SO_2C_2^2	H	CC_1	0	
I-80	C_2^2	Cl	CN	SCF_3	H	CC_1	0	
I-81	C_2^2	Cl	CN	SOC_2^2	H	CC_1	0	
I-82	C_2^2	Cl	CN	SO_2C_2^2	H	CC_1	0	
I-83	C_2^2	Cl	CN	SCF_3	NH_2	CC_1	0	
I-84	C_2^2	Cl	CN	SOC_2^2	NH_2	CC_1	0	
I-85	C_2^2	Cl	CN	SO_2C_2^2	NH_2	CC_1	0	

[表4]

[0036]

化合物 番号	R^1	R^2	R^3	Q	W	融点(℃) 粘度 屈折率(n_{D}^{20})
I-86	C_2^3	C1	CH_2^3Br	SCF_3	H	CC1 S 1.5572
I-87	C_2^3	C1	$\text{CH}_2^3\text{COOCH}_3$	SCF_3	H	CC1 S 1.5269
I-88	C_2^3	C1	CH_2^3OH	SCF_3	H	CC1 S 1.5415
I-89	C_2^3	C1	CH_2^3	SCPCl_2	H	CC1 S 1.5581
I-90	C_2^3	C1	CH_2^3	SCF_3	H	CC1 S 测定不可
I-91	C_2^3	C1	CH_2^3	SCN_3	H	CC1 S 1.5810
I-92	C_2^3	C1	CH_2^3	SOCN_3	H	CC1 S 126-127
I-93	C_2^3	C1	CH_2^3	$\text{SC}_3^{\text{H}-1}$	H	CC1 S 1.5639
I-94	C_2^3	C1	CH_2^3	SOCPCl_2	H	CC1 S 107-108
I-95	C_2^3	C1	CH_2^3	SO_2CPCl_2	H	CC1 S 56- 60
I-96	C_2^3	C1	CH_2^3	C_2^3	H	CC1 S 1.5819
I-97	C_2^3	C1	CH_2^3	C_2^3	H	CC1 S 114-115
I-98	C_2^3	C1	CH_2^3Br	SCPCl_2	H	CC1 S 1.5940
I-99	C_2^3	C1	CH_2^3OH	SCPCl_2	H	CC1 S 1.5598
I-100	C_2^3	C1	CH_2^3	CH_2^3	H	CC1 S 1.5706
I-101	C_2^3	C1	$\text{CH}_2^3\text{NHDO}_2\text{CH}_3$	SCPCl_2	H	CC1 S 96- 96
I-102	C_2^3	C1	$\text{CH}_2^3\text{NHDO}_2\text{C}_2^3\text{H}_7^{-1}$	SCPCl_2	H	CC1 S 86- 87
I-103	C_2^3	C1	SCPCl_2	CN	H	CC1 S 81- 83
I-104	C_2^3	C1	CH_2^3	C_2^3	H	CC1 S 1.5819
I-105	C_2^3	C1	CH_2^3	SCPCl_2	H	CC1 S 62- 63
I-106	C_2^3	C1	CH_2^3NOB	SCPCl_2	H	CC1 S 175-177
I-107	C_2^3	C1	CN	SCPCl_2	H	CC1 S 1.5860
I-108	C_2^3	C1	SCPCl_2	CH_2^3OH	H	CC1 S 1.5747
I-109	C_2^3	C1	SCPCl_2	CIO	H	CC1 S 1.5850
I-110	C_2^3	C1	SCPCl_2	H	H CH S 1.5850	
I-111	C_2^3	H	$\text{SC}_3^{\text{H}-1}$	H	H CH S 87- 89	
I-112	C_2^3	H	$\text{SC}_3^{\text{H}-1}$	H	H CH S 96- 98	
I-113	C_2^3	H	$\text{SC}_3^{\text{H}-1}$	H	H CH S 47- 48	
I-114	C_2^3	H	SCPCl_2	H	H CH S 1.582	
I-115	C_2^3	C1	$\text{SC}_3^{\text{H}-1}$	H	H CH S 1.5886	
I-116	C_2^3	C1	C_2^3	$\text{SOC}_3^{\text{H}-1}$	H	CC1 S 87- 88

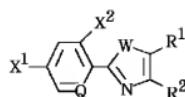
【0037】

【表5】

化合物 番号	R^1	R^2	R^3	Q	W	融点(℃) 粘度 屈折率(n_{D}^{20})
I-117	CF_3	C1	CH_2^3	SCN_2CF_3	H	CC1 S 1.5393
I-118	CF_3	C1	CH_2^3	SOCH_2CF_3	H	CC1 S 93- 94
I-119	CF_3	H	C1	SCN_2CF_3	H	CH S
I-120	CF_3	H	C1	SOCH_2CF_3	H	CH S

【0038】

【表6】



化合物 番 号	X^1	X^2	R^1	R^2	Q	W	融点(℃) 折射率(n_D^{20})
11- 1	CF_3	Cl	SCl_3	H	CC1	S	1.5785
11- 2	CF_3	Cl	$SOCl_3$	H	CC1	S	83- 89
11- 3	CF_3	Cl	SO_2CH_3	H	CC1	S	132-135
11- 4	CF_3	Cl	SCF_3	H	CC1	S	1.5242
11- 5	CF_3	Cl	$SOCl_3$	H	CC1	S	1.5184
11- 6	CF_3	Cl	SO_2CF_3	H	CC1	S	
11- 7	CF_3	Cl	SC_2H_5 -i	H	CC1	S	1.5480
11- 8	CF_3	Cl	$SOCl_3$ -i	H	CC1	S	1.5012
11- 9	CF_3	Cl	$SO_2C_2H_5$ -i	H	CC1	S	1.5238
11-10	CF_3	Cl	SCl_3	CH_3	CC1	S	1.5746
11-11	CF_3	Cl	$SOCl_3$	CH_3	CC1	S	163-169
11-12	CF_3	Cl	SO_2CH_3	CH_3	CC1	S	
11-13	CF_3	Cl	SCF_3	CH_3	CC1	S	53- 59
11-14	CF_3	Cl	SCF_3	CH_2OH	CC1	S	109-111
11-15	CF_3	Cl	SCF_3	CH_2Cl	CC1	S	1.5354
11-16	CF_3	Cl	SCF_3	CH_2OCF_3	CC1	S	1.5240
11-17	CF_3	Cl	SCF_3	CHO	CC1	S	1.5488
11-18	CF_3	Cl	SCF_3	OH	CC1	S	1.5330
11-19	CF_3	Cl	$SOCl_3$	OH	CC1	S	109-109
11-20	CF_3	Cl	$SCFCI_2$	CH_3	CC1	S	1.5771
11-21	CF_3	Cl	SCF_3	CH_2Br	CC1	S	
11-22	CF_3	Cl	SCF_3	CH_2SCN	CC1	S	113-115
11-23	CF_3	Cl	SCF_3	$CH_2N(CH_3)_2$	CC1	S	1.5245
11-24	CF_3	Cl	SCF_3	$CH_2SO_2CF_3$	CC1	S	1.5138
11-25	CF_3	Cl	SCF_3	CH_2SCF_3	CC1	S	
11-26	CF_3	Cl	SCF_3	$CH_2SO_2Cl_3$	CC1	S	1.5374

【0039】

【表7】

化合物 番 号	R^1	R^2	R'^1	R'^2	θ	η	融点(°C) 粘度 屈折率(n_D^{20})
II-27	CH_3	Cl	SC_3^2	CH_2CN	CC1	S	
II-28	CF_3	Cl	SC_3^2	$\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CN}$	CC1	S	
II-29	CF_3	Cl	SC_3^2	$\text{CH}_2\text{NCO}_2\text{CH}_3$	CC1	S	
II-30	CF_3	Cl	SOOC_3	$\text{CH}_2\text{NCO}_2\text{CH}_3$	CC1	S	
II-31	CF_3	Cl	CH_3	SC_3^2	CC1	S	
II-32	CF_3	Cl	CH_3	SOOC_3	CC1	S	
II-33	CF_3	Cl	Cl	SC_3^2	CC1	S	
II-34	CF_3	Cl	Cl	SOOC_3	CC1	S	
II-35	CF_3	Cl	Cl	SO_2C_3^2	CC1	S	
II-36	CF_3	Cl	SC_3^2	Cl	CC1	S	
II-37	CF_3	Cl	SC_3^2	NH_2	CC1	S	
II-38	CF_3	Cl	SC_3^2	$\text{N}(\text{CH}_3)_2$	CC1	S	
II-39	CF_3	Cl	SC_3^2	SCl_3	CC1	S	
II-40	CF_3	Cl	SC_3^2	H	CC1	S	1.5835
II-41	CF_3	Cl	SC_3^2H_7	CH_3	CC1	S	1.5622
II-42	CF_3	Cl	SC_3^2	OCH_3	CC1	S	
II-43	CF_3	Cl	SC_3^2	O_2C_3^2	CC1	S	
II-44	CF_3	Cl	SC_3^2	$\text{NHCO}_2\text{C}_4\text{H}_9-\text{t}$	CC1	S	
II-45	CF_3	Cl	SC_3^2	$\text{CH}(\text{OD})\text{CH}_3$	CC1	S	
II-46	CF_3	Cl	SC_3^2	OCOC_3^2	CC1	S	
II-47	CF_3	Cl	SC_3^2	H	CC1	0	
II-48	CF_3	Cl	SOCl_3	H	CC1	0	
II-49	CF_3	Cl	SO_2CH_3	H	CC1	0	
II-50	CF_3	Cl	SC_3^2	H	CC1	0	
II-51	CF_3	Cl	SOCl_3	H	CC1	0	
II-52	CF_3	Cl	SO_2CH_3	H	CC1	0	
II-53	CF_3	Cl	SC_3^2	CH_3	CC1	0	
II-54	CF_3	Cl	SOCl_3	CH_3	CC1	0	
II-55	CF_3	Cl	SO_2CH_3	CH_3	CC1	0	
II-56	CF_3	Cl	SC_3^2	CH_3	CC1	0	
II-57	CF_3	Cl	SC_3^2	CH_2OH	CC1	0	

【0040】

【表8】

化合物 番 号	R^1	R^2	R^1	R^2	Q	W	融点(℃) 粘度 屈折率(n_D^{20})
II-58	C_2^2	C1	SCP_3	Cl_2C_1	CC1	0	
II-59	C_2^2	C1	SCP_3	Cl_2OC_2^2	CC1	0	
II-60	C_2^2	C1	SCP_3	C_2^2	CC1	0	
II-61	C_2^2	C1	SCP_3	OH	CC1	0	
II-62	C_2^2	C1	SOCP_3	OH	CC1	0	
II-63	C_2^2	C1	SCPCl_2	Cl_2^2	CC1	0	
II-64	C_2^2	C1	C_2^2	SCP_3	CC1	0	
II-65	C_2^2	C1	C_2^2	SOCP_3	CC1	0	
II-66	C_2^2	C1	OH	SCP_3	CC1	0	
II-67	C_2^2	C1	OH	SOCP_3	CC1	0	
II-68	C_2^2	C1	OH	SO_2C_2^2	CC1	0	
II-69	C_2^2	C1	SCCl_2	Cl_2^2	CC1	S	1.5713
II-70	C_2^2	C1	SOCPCl_2	Cl_2^2	CC1	S	1.5712
II-71	C_2^2	C1	$\text{SC}_2^2\text{C}_2^2$	Cl_2^2	CC1	S	1.5056
II-72	C_2^2	C1	SCPCl_2	H	CC1	S	1.5751
II-73	C_2^2	C1	SOCPCl_2	H	CC1	S	121-122
II-74	C_2^2	C1	$\text{SC}_2^2\text{T}^{-1}$	Cl_2^2	CC1	S	1.5668
II-75	C_2^2	C1	$\text{SC}_2^2\text{T}^{-n}$	Cl_2^2	CC1	S	1.4870
II-76	C_2^2	C1	SC_2^2	Cl_2^2	CC1	S	1.5236
II-77	C_2^2	C1	SO_2CPCl_2	Cl_2^2	CC1	S	126-128
II-78	C_2^2	C1	$\text{SCCl}_2\text{C}_2^2$	Cl_2^2	CC1	S	1.5340
II-79	C_2^2	C1	SCPCl_2	N_2^2	CC1	S	126-128
II-80	C_2^2	C1	SOCPCl_2	N_2^2	CC1	S	167-168
II-81	C_2^2	C1	SC_2^2	CH_2^2	CC1	S	60- 61
II-82	C_2^2	C1	SOCP_3	CH_2^2	CC1	S	101-102
II-83	C_2^2	C1	SCCl_2	Cl_2^2	CC1	S	1.5815
II-84	C_2^2	C1	S2t	H	CC1	S	1.5723
II-85	C_2^2	C1	$\text{SC}_2^2\text{CH}_2^2$	H	CC1	S	1.5451
II-86	C_2^2	H	SC_2^2	H	CH	S	70- 71
II-87	C_2^2	H	SOCP_3	H	CH	S	132-135
II-88	C_2^2	H	$\text{SC}_2^2\text{T}^{-n}$	H	CH	S	34- 36

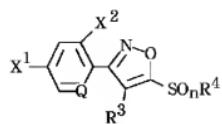
【0041】

【表9】

化合物 番 号	R^1	R^2	R^1	R^2	Q	W	融点(℃) 粘度 屈折率(n_D^{20})
II-89	C_2^2	H	SCPCl_2	H	CH	S	135-137
II-90	C_2^2	H	SCP_3	H	CH	S	1.5299
II-91	C_2^2	C1	SCCl_2	H	CH	S	70- 71
II-92	C_2^2	C1	SOCH_2^2	H	CH	S	99-100
II-93	C_2^2	C1	$\text{SC}_2^2\text{T}^{-n}$	H	CH	S	1.5385
II-94	C_2^2	C1	SCP_3	H	CH	S	50- 51
II-95	C_2^2	C1	SCPCl_2	H	CH	S	1.5525

【0042】

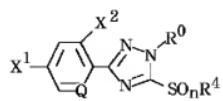
【表10】



化合物 番 号	X^1	X^2	R^3	R^4	Q	n	融点(°C) 屈折率(n_D^{25})
III - 1	CF_3	Cl	H	CH_3	CH	0	
III - 2	CF_3	Cl	H	CH_3	CH	1	
III - 3	CF_3	Cl	H	CH_3	CH	2	
III - 4	CF_3	Cl	H	CF_3	CCl	0	
III - 5	CF_3	Cl	H	CF_3	CCl	1	
III - 6	CF_3	Cl	H	CF_3	CCl	2	
III - 7	CF_3	Cl	CH_3	CF_3	CCl	0	
III - 8	CF_3	Cl	Cl	CF_3	CCl	0	
III - 9	CF_3	Cl	Cl	CF_3	CCl	1	
III - 10	CF_3	Cl	Cl	CF_3	CCl	2	
III - 11	CF_3	Cl	Cl	CF_3	CCl	0	
III - 12	CF_3	Cl	Cl	CF_3	CCl	1	
III - 13	CF_3	Cl	Cl	CF_3	CCl	2	

【0043】

【表11】



化合物 番 号	X^1	X^2	R^0	R^4	Q	n	沸点(℃) d^{44} 屈折率(n_{D}^{20})
IV- 1	C_6^3	H	CH_3	CH_3	CH	0	114-115
IV- 2	C_6^3	H	CH_3	CH_3	CH	1	86- 90
IV- 3	C_6^3	H	CH_3	CHCl_2	CH	0	86- 90
IV- 4	C_6^3	H	CH_3	CHCl_2	CH	1	
IV- 5	C_6^3	H	CH_3	CH_2CH_3	CH	0	
IV- 6	C_6^3	H	CH_3	CH_2CH_3	CH	1	
IV- 7	C_6^3	H	CH_3	$\text{CH}_2\triangle$	CH	0	47- 50
IV- 8	C_6^3	H	CH_3	$\text{CH}_2\triangle$	CH	1	90-100
IV- 9	C_6^3	Cl	CH_3	CH_3	CH	0	61- 62
IV-10	C_6^3	Cl	CH_3	CH_3	CH	1	
IV-11	C_6^3	Cl	CH_3	CHCl_2	CH	0	
IV-12	C_6^3	Cl	CH_3	CHCl_2	CH	1	
IV-13	C_6^3	Cl	CH_3	CH_2CH_3	CH	0	
IV-14	C_6^3	Cl	CH_3	CH_2CH_3	CH	1	
IV-15	C_6^3	Cl	CH_3	$\text{CH}_2\triangle$	CH	0	L. 5509
IV-16	C_6^3	Cl	CH_3	$\text{CH}_2\triangle$	CH	1	
IV-17	Cl	Cl	CH_3	CH_3	CH	0	78- 80
IV-18	Cl	Cl	CH_3	CH_3	CH	1	
IV-19	Cl	Cl	CH_3	CHCl_2	CH	0	
IV-20	Cl	Cl	CH_3	CHCl_2	CH	1	
IV-21	Cl	Cl	CH_3	CH_2CH_3	CH	0	
IV-22	Cl	Cl	CH_3	CH_2CH_3	CH	1	
IV-23	Cl	Cl	CH_3	CH_3	CCl	0	L. 5679
IV-24	Cl	Cl	CH_3	CH_3	CCl	1	
IV-25	Cl	Cl	CH_3	CHCl_2	CCl	0	
IV-26	Cl	Cl	CH_3	CHCl_2	CCl	1	

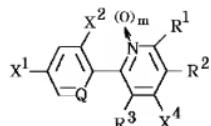
【0044】

【表12】

化合物 番 号	χ^1	χ^2	χ^0	χ^4	Q	n	融点(℃) 粘度 屈折率(n_0^{20})
IV-27	H	C1	CH_3	CF_3	CCl	0	55~66
IV-28	H	C1	CH_3	CF_3	CCl	0	1.5459
IV-29	H	C1	CH_3	CF_3	CCl	1	
IV-30	H	C1	CH_3	CH_2CF_3	CCl	0	
IV-31	H	C1	CH_3	CH_2CF_3	CCl	1	
IV-32	H	F	CH_3	CF_3	CCl	0	
IV-33	H	F	CH_3	CF_3	CCl	1	1.5232
IV-34	H	F	CH_3	CFCI_2	CCl	0	1.5723
IV-35	H	F	CH_3	CFCI_2	CCl	1	
IV-36	H	F	CH_3	$\text{C}_3\text{F}_7\text{n}$	CCl	0	1.4788
IV-37	H	F	CH_3	$\text{C}_3\text{F}_7\text{n}$	CCl	1	
IV-38	H	F	CH_3	$\text{C}_5\text{F}_{11-i}$	CCl	0	
IV-39	H	F	CH_3	$\text{C}_5\text{F}_{11-i}$	CCl	1	
IV-40	H	F	CH_3	CH_2CF_3	CCl	0	1.5282
IV-41	H	F	CH_3	CH_2CF_3	CCl	1	
IV-42	H	F	CH_3	$\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{H}$	CCl	0	
IV-43	H	F	CH_3	$\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{H}$	CCl	1	
IV-44	F	F	CH_3	CF_3	CF	0	63~64
IV-45	F	F	CH_3	CF_3	CF	1	1.4884
IV-46	CF_3	C1	CH_3	CF_3	CCl	0	
IV-47	CF_3	C1	CH_3	CF_3	CCl	1	
IV-48	CF_3	C1	CH_3	CFCI_2	CCl	0	
IV-49	CF_3	C1	CH_3	CFCI_2	CCl	1	

【0045】

【表13】



化合物 番号	X^1	X^2	X^4	R^1	R^2	R^3	Q	m	融点(℃) 粘度折 率(n_{D}^{20})
V-1	CF_3	E	H	H	SCl_2	E	CH	0	121-122
V-2	CF_3	E	H	H	SOCF_3	E	CH	0	127-129
V-3	CF_3	E	H	H	SCl_2	E	CH	0	59- 61
V-4	CF_3	H	H	H	SOCF_3	E	CH	0	
V-5	CF_3	H	H	H	SCFCI_2	E	CH	0	69- 70
V-6	CF_3	E	H	H	SOCFCI_2	E	CH	0	
V-7	CF_3	E	H	H	SCl_2CF_3	E	CH	0	<30
V-8	CF_3	E	H	H	SOCl_2CF_3	E	CH	0	
V-9	CF_3	E	H	H	SCl_2	CC1	0		1.5750
V-10	CF_3	E	H	H	SOCF_3	CC1	0		05- 07
V-11	CF_3	E	H	H	SCl_2	CC1	0		1.5175
V-12	CF_3	E	H	E	SOCF_3	CC1	0		1.5334
V-13	CF_3	E	H	H	SO_2CF_3	CC1	0		80- 81
V-14	CF_3	E	H	H	SCl_2	CC1	1		78- 80
V-15	CF_3	E	H	H	SOCF_3	CC1	1		150-150
V-16	CF_3	E	H	E	SCFCI_2	CC1	0		1.5528
V-17	CF_3	E	H	H	SOCFCI_2	CC1	0		94- 95
V-18	CF_3	E	H	H	SCl_2CF_3	CC1	0		
V-19	CF_3	E	H	H	SOCl_2CF_3	CC1	0		
V-20	CF_3	E	H	H	$\text{SCl}_2\triangleleft$	CC1	0		51- 52
V-21	CF_3	E	H	E	$\text{SOCl}_2\triangleleft$	CC1	0		
V-22	CF_3	C1	H	H	SCl_2	CC1	0		1.5859
V-23	CF_3	C1	H	H	SOCF_3	CC1	0		105-106
V-24	CF_3	C1	H	E	SCl_2	CC1	0		测定不可
V-25	CF_3	C1	B	E	SOCF_3	CC1	0		

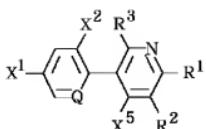
【0046】

【表14】

化合物 番号	χ^1	χ^2	χ^4	χ^1	χ^2	χ^3	Q	m	融点(°C) fus. point 率(n_D^{20})
V-25	CF ₃	Cl	H	H	SOC ₂ Cl ₂	H	CCl	0	1.550
V-27	CF ₃	Cl	H	H	SOC ₂ Cl ₂	H	CCl	0	
V-28	CF ₂ ₃	H	H	SCE ₃	H	H	CH	0	
V-29	CF ₂ ₃	H	H	SOC ₂ ₃	H	H	CH	0	
V-30	CF ₂ ₃	H	H	SCE ₂ ₇ ⁻ⁱ	H	H	CH	0	1.5576
V-31	CF ₂ ₃	H	H	SOC ₂ ₅ ⁻ⁱ	H	H	CH	0	1.5531
V-32	CF ₂ ₃	H	H	SCE ₂ ₇ ⁻ⁱ	CN	H	CH	0	153-155
V-33	CF ₂ ₃	H	H	SCE ₂ ₇ ⁻ⁱ	CN	H	CH	0	
V-34	CF ₂ ₃	H	H	SOC ₂ ₂ ₃	CN	H	CH	0	
V-35	CF ₂ ₃	H	H	SCE ₂ ₇ ⁻ⁱ	CN	H	CH	0	
V-36	CF ₂ ₃	H	H	SOC ₂ ₂ ₇ ⁻ⁱ	CN	H	CH	0	
V-37	CF ₂ ₃	H	H	SCE ₂ ₇ ⁻ⁱ	CH ₃	H	CH	0	
V-38	CF ₂ ₃	H	H	SOC ₂ ₂ ₃	CH ₃	H	CH	0	
V-39	CF ₂ ₃	H	H	SCE ₂ ₇ ⁻ⁱ	CH ₃	H	CH	0	
V-40	CF ₂ ₃	H	H	SOC ₂ ₂ ₇ ⁻ⁱ	CH ₃	H	CH	0	
V-41	CF ₂ ₃	H	H	SCE ₂ ₇ ⁻ⁱ	CH ₃	H	CH	0	
V-42	CF ₂ ₃	H	H	SOC ₂ ₂ ₃	Cl	H	CH	0	
V-43	CF ₂ ₃	H	H	SOC ₂ ₂ ₃	Cl	H	CH	0	
V-44	CF ₂ ₃	H	H	SCE ₂ ₇ ⁻ⁱ	Cl	H	CH	0	
V-45	CF ₂ ₃	H	H	SCE ₂ ₇ ⁻ⁱ	CH ₃	F	CH	0	
V-46	CF ₂ ₃	H	H	SOC ₂ ₂ ₃	CH ₃	F	CH	0	
V-47	CF ₂ ₃	H	H	SCE ₂ ₇ ⁻ⁱ	CH ₃	F	CH	0	
V-48	CF ₂ ₃	H	H	SOC ₂ ₂ ₇ ⁻ⁱ	CH ₃	F	CH	0	
V-49	CF ₂ ₃	H	SCE ₂ ₇ ⁻ⁱ	CH ₃	H	H	CH	0	
V-50	CF ₂ ₃	H	SOC ₂ ₂ ₇ ⁻ⁱ	CH ₃	H	H	CH	0	
V-51	CF ₂ ₃	H	SCE ₂ ₇ ⁻ⁱ	CH ₃	CH ₃	H	CH	0	
V-52	CF ₂ ₃	H	SOC ₂ ₂ ₇ ⁻ⁱ	H	CH ₃	H	CH	0	
V-53	CF ₂ ₃	H	SCE ₂ ₇ ⁻ⁱ	H	CH ₃	C1	H	CH	0
V-54	CF ₂ ₃	H	SOC ₂ ₂ ₇ ⁻ⁱ	H	C1	C1	H	CH	0
V-55	CF ₂ ₃	H	SCE ₂ ₇ ⁻ⁱ	H	C1	C1	H	CH	0
V-56	CF ₂ ₃	H	SOC ₂ ₂ ₇ ⁻ⁱ	H	C1	C1	H	CH	0

【0047】

【表15】



化合物 番号	X^1	X^2	X^5	R^1	R^2	R^3	Q	融点(℃) 粘度 屈折率(n_{D}^{20})
VI-1	CF_3	H	H	H	SOCl_2	H	CH	71-72
VI-2	CF_3	H	H	H	SOCH_3	H	CH	100-101
VI-3	CF_3	H	H	H	SO_2CH_3	H	CH	181-182
VI-4	Cl	H	H	H	SCl_2	H	CH	62-64
VI-5	CF_3	H	H	H	$\text{SCl}_2\text{H}-\text{i}$	H	CH	1,5502
VI-6	CF_3	H	H	H	$\text{SCl}_2\text{H}_7-\text{i}$	H	CH	
VI-7	CF_3	H	H	H	SCl_2	H	CH	1,5148
VI-8	CF_3	H	H	H	SOCl_2	H	CH	
VI-9	CF_3	H	H	H	SO_2CF_3	H	CH	
VI-10	CF_3	H	H	H	SCl_2CF_3	H	CH	
VI-11	CF_3	H	H	H	SOCl_2CF_3	H	CH	
VI-12	CF_3	H	H	H	$\text{SO}_2\text{CH}_2\text{CF}_3$	H	CH	
VI-13	CF_3	H	H	H	SCl_2CF_2	H	CH	41-42
VI-14	CF_3	H	H	H	$\text{SOCl}_2\triangle$	H	CH	
VI-15	CF_3	H	H	CH_3	SCl_2CF_3	H	CH	
VI-16	CF_3	H	H	CH_3	SOCl_2CF_3	H	CH	
VI-17	CF_3	H	H	CH_3	SCl_2CF_2	H	CH	
VI-18	CF_3	H	H	CH_3	$\text{SOCl}_2\triangle$	H	CH	
VI-19	CF_3	H	H	CN	SCl_2	H	CH	
VI-20	CF_3	H	H	CN	SOCl_2	H	CH	
VI-21	CF_3	H	H	CN	SO_2CF_3	H	CH	
VI-22	CF_3	H	H	CN	$\text{SO}_2\text{CH}_2\text{CF}_3$	H	CH	
VI-23	CF_3	H	H	CN	SOCl_2CF_3	H	CH	
VI-24	CF_3	H	H	CN	$\text{SCl}_2\text{CF}_2\triangle$	H	CH	
VI-25	CF_3	H	H	CN	$\text{SOCl}_2\triangle$	H	CH	

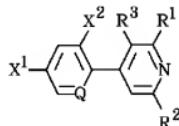
【0048】

【表16】

化合物 番 号	X^1	X^2	X^5	R^1	R^2	R^3	Q	融点(℃) 粘度 屈折率(n_D^{20})
VI-26	$C_6^{2-}F_3$	H	H	ClB_3	SCH_2CF_3	H	CH	
VI-27	$C_6^{2-}F_3$	H	H	ClB_3	SOC_2H_7-i	H	CH	
VI-28	$C_6^{2-}F_3$	H	H	ClB_3	$SCH_2\triangleleft$	H	CH	
VI-29	$C_6^{2-}F_3$	H	H	ClB_3	$SOC_2\triangleleft$	H	CH	
VI-30	$C_6^{2-}F_3$	H	H	H	SC_3H_7-i	H	CCl	1.6082
VI-31	$C_6^{2-}F_3$	H	H	H	SOC_3H_7-i	H	CCl	
VI-32	$C_6^{2-}F_3$	Cl	NH_2	CN	SC_3F_3	H	CCl	
VI-33	$C_6^{2-}F_3$	Cl	NH_2	CN	SOC_3F_3	H	CCl	
VI-34	$C_6^{2-}F_3$	Cl	NH_2	CN	SO_2CF_3	H	CCl	
VI-35	$C_6^{2-}F_3$	Cl	NH_2	H	$SCFC_1F_2$	H	CCl	
VI-36	$C_6^{2-}F_3$	Cl	NH_2	H	$SOCFC_1F_2$	H	CCl	
VI-37	$C_6^{2-}F_3$	Cl	NH_2	H	$SO_2CFC_1F_2$	H	CCl	
VI-38	$C_6^{2-}F_3$	H	H	Cl	SCH_2CF_3	H	CH	
VI-39	$C_6^{2-}F_3$	H	H	Cl	SOC_2H_7	H	CH	
VI-40	$C_6^{2-}F_3$	H	H	Cl	$SCH_2\triangleleft$	H	CH	
VI-41	$C_6^{2-}F_3$	H	H	Cl	$SOC_2\triangleleft$	H	CH	
VI-42	$C_6^{2-}F_3$	H	H	H	SC_3H_7-i	H	CH	
VI-43	$C_6^{2-}F_3$	H	H	H	SOC_3H_7-i	H	CH	
VI-44	$C_6^{2-}F_3$	H	H	H	SC_3F_3	H	CH	
VI-45	$C_6^{2-}F_3$	H	H	H	SO_2CF_3	H	CH	
VI-46	$C_6^{2-}F_3$	H	H	SO_2CF_3	E	H	CH	

【0049】

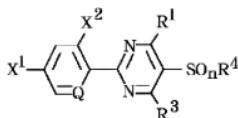
【表17】



化合物 番 号	X^1	X^2	R^1	R^2	R^3	Q	融点(℃) 粘度 屈折率(n_D^{20})	
VII- 1	$C_6^{2-}F_3$	H	H	SC_3H_7-i	H		CH	1.5598
VII- 2	$C_6^{2-}F_3$	H	H	SOC_2H_7-i	H		CH	
VII- 3	$C_6^{2-}F_3$	H	H	SCH_2CF_3	H		CH	
VII- 4	$C_6^{2-}F_3$	H	H	SOC_2H_7	H		CH	
VII- 5	$C_6^{2-}F_3$	H	H	$SCH_2\triangleleft$	H		CH	
VII- 6	$C_6^{2-}F_3$	H	H	$SOC_2\triangleleft$	H		CH	
VII- 7	$C_6^{2-}F_3$	H	H	SCH_2CF_3	H		CH	
VII- 8	$C_6^{2-}F_3$	H	H	SOC_2CF_3	H		CH	
VII- 9	$C_6^{2-}F_3$	H	H	$SCH_2\triangleleft$	H		CH	
VII-10	$C_6^{2-}F_3$	H	H	$SOC_2\triangleleft$	H		CH	
VII-11	$C_6^{2-}F_3$	Cl	H	SC_3F_3	H		CCl	
VII-12	$C_6^{2-}F_3$	Cl	H	SOC_3F_3	H		CCl	
VII-13	$C_6^{2-}F_3$	Cl	H	SO_2CF_3	H		CCl	

【0050】

【表18】

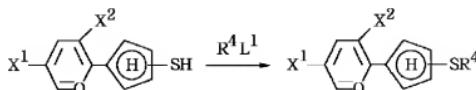


化合物 番号	X^1	X^2	R^1	R^3	R^4	Q	n	融点(℃) 結晶性 屈折率(n_D^{20})
VIII-1	C_6^2	H	H	H	CH_3	CCl	0	64-65
VIII-2	C_6^2	H	H	H	CF_3	CCl	0	1.5281
VIII-3	C_6^2	H	H	H	CF_3	CCl	1	
VIII-4	C_6^2	H	H	H	CH_2CF_3	CH	0	
VIII-5	C_6^2	H	H	H	CH_2CF_3	CH	1	
VIII-6	C_6^2	H	H	H	CH_2CF_3	CH	0	
VIII-7	C_6^2	H	H	H	CH_2CF_3	CH	1	
VIII-8	C_6^2	Cl	H	H	CF_3	CCl	0	
VIII-9	C_6^2	Cl	H	H	CF_3	CCl	1	
VIII-10	C_6^2	H	OCH_3	H	CH_3	CCl	0	44-45
VIII-11	C_6^2	H	OCN_3	H	CH_3	CCl	1	108-110
VIII-12	C_6^2	H	OCH_3	H	CF_3	CCl	0	1.5999
VIII-13	C_6^2	H	OCN_3	H	CF_3	CCl	1	
VIII-14	C_6^2	H	OCN_3	H	C_6H_5	CCl	0	59-60
VIII-15	C_6^2	H	OCN_3	H	C_6H_5	CCl	1	
VIII-16	C_6^2	H	SCN_3	H	CF_3	CCl	0	1.5689
VIII-17	C_6^2	H	Cl	H	CF_3	CCl	0	1.5379
VIII-18	C_6^2	H	Cl	H	CF_3	CCl	1	
VIII-19	C_6^2	H	NH_2	H	CF_3	CCl	0	117-119
VIII-20	C_6^2	H	NH_2	H	CF_3	CCl	1	
VIII-21	C_6^2	Cl	NH_2	H	CF_3	CCl	0	
VIII-22	C_6^2	Cl	NH_2	H	CF_3	CCl	1	
VIII-23	C_6^2	Cl	NH_2	H	CPCl_2	CCl	0	
VIII-24	C_6^2	Cl	NH_2	H	CPCl_2	CCl	1	
VIII-25	C_6^2	SCH_3	OCH_3	H	CH_3	CCl	0	1.5649
VIII-26	C_6^2	SO_2X_3	OCN_3	H	CH_3	CCl	2	

【0051】一般式【I】で表される本発明化合物は、以下に示す製造法に従って製造することができるが、これらの方針に限定されるものではない。尚、一般式【I】で表される本発明化合物の【A-1】から【A-11】のヘテロアリール基を下記の通り略記します。

【0052】

【化17】



【II】

(式中、L 1 は、ハロゲン原子、アルキルスルホニルオ

【0053】<製造法1>一般式【I】で表される本発明化合物のヘテロアリール基は常に $\text{R}^4 \text{S(O)n}$ 基にて置換されているが、その原料としてメルカプト基を使用して製造することができる。

【0054】

【化18】

し、Mはナトリウム又はカリウム等の金属を示し、X 1、X 2、R 4及びQは前記と同じ意味を示す。)

【0055】即ち、一般式 [I I] で表される化合物1モルに対し、一般式R 4 L 1で表される化合物1～5倍モルを、適當な溶媒0.5～10.1中、塩基1～5倍モル又はラジカル開始剤1～5倍モルの存在下で反応させることにより、一般式 [I I I] で表される目的のジアリールスルフィド誘導体を得ることができる。

【0056】ここで溶媒としては、例えばジエチルエーテル、テトラヒドロフラン及びジオキサン等のエーテル類、ベンゼン、トルエン、キシリレン及びクロロベンゼン等の芳香族炭化水素類、ジクロロメタン、クロロホルム及びジクロロエタン等のハログン化炭化水素類、N、N-ジメチルホルムアミド、N、N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン、ジメチルスルホキシド及びスルホラン等の非プロトン性極性溶媒、メタノール、エタノール及びイソブチルアルコール等のアルコール類、アセトニトリル及びプロピオニトリル等のニトロル類、酢酸エチル又はプロピオン酸エチル等のエステル類、ベンゼン、ヘキサン、シクロヘキサン及びヘプタン等の脂肪族炭化水素類、ビリジン又はピコリン等のビリジン類及び水又はこれらの混合溶媒を例示できる。

【0057】塩基としては、例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属の水酸化物、水酸化カ

ルシウム、水酸化マグネシウム等のアルカリ土類金属の水酸化物、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム等のアルカリ金属の炭酸塩類、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム等のアルカリ金属の重碳酸塩類等の無機塩基類、水素化ナトリウム、水素化カリウム等の金属水素化物類、ナトリウムメキシド、ナトリウムエトキシド、カリウムt e r t -ブロキシド等のアルコールの金属塩類又はトリエチルアミン、N、N-ジメチルアニリン、ビリジン、4-N、N-ジメチルアミノピリジン、1、8-ジアゼビシクロ [5.4.0]-7-ウーンデセン等の有機塩基類を例示できる。

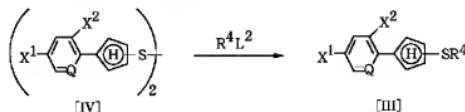
【0058】ラジカル開始剤としては、例えば亜硫酸、亜硫酸塩、ロンガリット等の亜硫酸付加物等を例示できる。また、塩基とラジカル開始剤を併用してもよい。

【0059】反応温度は-30℃から反応系における還流温度までの任意の温度で行い、好ましくは0℃～150℃の温度範囲であり、反応は化合物により異なるが10分～20時間で終了する。

【0060】<製造法2>一般式 [I I I] で表される本発明化合物の原料としては、製造法1で使用した一般式 [I I] で表される化合物の酸化的2量体である一般式 [I V] で表される化合物を使用することもできる。

【0061】

【化19】



(式中、L 2はハログン原子又はスルフィン酸塩を示し、X 1、X 2、R 4及びQは前記と同じ意味を示す。)

【0062】即ち、一般式 [I V] で表される化合物1モルに対し、一般式R 4 L 2で表される化合物1～5倍モルを、適當な溶媒0.5～10.1中、ラジカル開始剤(製造法1の記載と同様である。)1～5倍モルの存在下で反応させることにより、一般式 [I I I] で表される目的のジアリールスルフィド誘導体を得ることができる。

【0063】ここで溶媒としては、例えばジエチルエーテル、テトラヒドロフラン及びジオキサン等のエーテル類、ベンゼン、トルエン、キシリレン及びクロロベンゼン等の芳香族炭化水素類、N、N-ジメチルホルムアミド、N、N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン、ジメチルスルホキシド及びスルホラン等の

非プロトン性極性溶媒、アセトニトリル及びプロピオニトリル等のニトロル類、酢酸エチル又はプロピオン酸エチル等のエステル類、ベンゼン、ヘキサン、シクロヘキサン及びヘプタン等の脂肪族炭化水素類、ビリジン又はピコリン等のビリジン類及び水又はこれらの混合溶媒を例示できる。

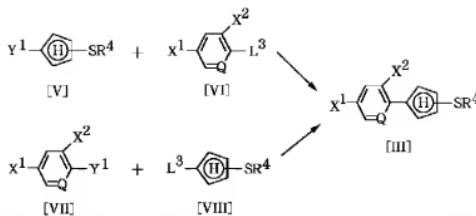
【0064】また、ラジカル開始剤に製造法1で例示した塩基を併用してもよい。

【0065】反応温度は-30℃から反応系における還流温度までの任意の温度で行い、好ましくは0℃～150℃の温度範囲であり、反応は化合物により異なるが10分～20時間で終了する。

【0066】<製造法3>

【0067】

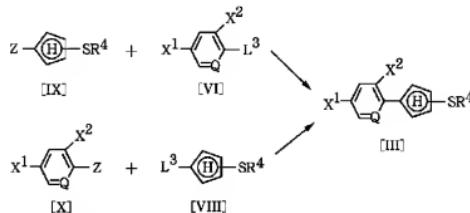
【化20】



(式中、Y¹は水素原子又はハロゲン原子〔臭素又はヨウ素原子が好ましい〕を示し、L³はハロゲン原子〔フッ素原子が好ましい〕を示し、X¹、X²、R⁴及びQは前記と同じ意味を示す。)

【0068】一般式【V】又は一般式【VI】で表される化合物1モルに対し、金属（リチウム又はマグネシウム等を例示できる。）又は有機金属化合物（n-ブチルリチウム等を例示できる。）1～2倍モルを、適当な不活性溶媒0.5～1.0L中で反応させた後、一般式【VI】又は一般式【VII】で表される化合物1～5倍モルを反応させることにより、一般式【III】で表される目的のジアリールスルフィド誘導体を得ることができる。

【0069】ここで溶媒としては、例えばジエチルエー



(式中、Zはトリアルキルスルタニル基〔トリメチルスルタニル基が好ましい〕、ジヒドロキシボラニル基又はジアルコキシボラニル基〔ジメトキシボラニル基が好ましい〕を示し、X¹、X²、R⁴、Q及びL³〔臭素又はヨウ素原子が好ましい〕は前記と同じ意味を示す。)

【0073】一般式【IX】又は一般式【X】で表される化合物1モルに対し、一般式【VI】又は一般式【VII】で表される化合物1～5倍モルを、適当な不活性溶媒（製造法1の記載と同様である。）0.5～1.0L中、塩基（製造法1の記載と同様である。）1～5倍モル及び遷移金属触媒0.1～1倍モルの存在下で反応させることにより、一般式【III】で表される目的のジアリールスルフィド誘導体を得ることができる。

【0074】ここで遷移金属触媒としては、酢酸パラジウム、ジクロロビス（トリフェニルホスフィン）パラジ

テル、テトラヒドロフラン及びジオキサン等のエーテル類、ベンゼン、トルエン、キシレン及びクロロベンゼン等の芳香族炭化水素類、ペンタン、ヘキサン、シクロヘキサン及びヘプタン等の脂肪族炭化水素類、ビリジン又はピコリン等のビリジン類又はこれらの混合溶媒を例示できる。

【0070】反応温度は-70℃から反応系における還流温度までの任意の温度で行い、好ましくは-60℃～60℃の温度範囲であり、反応は化合物により異なるが1.0分～2.0時間で終了する。

【0071】<製造法4>

【0072】

【化21】

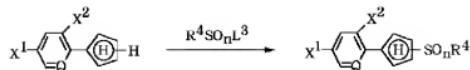
ウム、テトラキス（トリフェニルホスフィン）パラジウム及びトリス（ジベンザルアセトン）パラジウム等のパラジウム化合物類、ビス（トリフェニルホスフィン）ニッケルクロロド及びテトラキス（トリフェニルホスフィン）ニッケル等のニッケル化合物等を例示できる。

【0075】反応温度は-70℃から反応系における還流温度までの任意の温度で行い、好ましくは-20℃～100℃の温度範囲であり、反応は化合物により異なるが1.0分～2.0時間で終了する。

【0076】<製造法5>ヘテロアリール基中の水素原子をR₄S(O)n基に置換することにより、一般式【I-1】で表される本発明化合物を製造することができる。

【0077】

【化22】



[XII]

(式中、 X^1 、 X^2 、 R^4 、 Q 、 L^3 及び n は前記と同じ意味を示す。)

【0078】即ち、一般式[XII]で表される化合物1モルに対し、一般式 $\text{R}^4\text{S}(\text{O})\text{nL}^3$ で表される化合物1～5倍モルを、適当な不活性溶媒0.5～10.1中、塩基1～5倍モルの存在下又は非存在下で反応させることにより、一般式[I-1]で表される目的のジアリールスルフィド誘導体を得ることができる。ここで、場合により適当な酸溶媒(硫酸、パラトルエンスルホン酸等の無機酸又は有機酸及び塩化アルミニウム、塩化チタン、塩化銀等のルイス酸を例示できる。)0.01～2倍モルを添加しても良い。

【0079】ここで溶媒としては、例えばクロロベンゼン、ニトロベンゼン等の芳香族類、四塩化炭素及びクロロホルム等のハログン化炭化水素類、酢酸等のカルボン

[I-1]

酸類及び二硫化炭素等を例示できる。

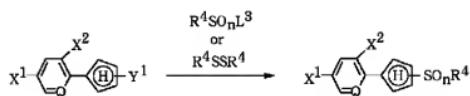
【0080】塩基としては、例えば炭酸ナトリウム、炭酸カリウム等のアルカリ金属の炭酸塩類、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム等のアルカリ金属の重炭酸塩類及びトリエチルアミン、N,N-ジメチルアニリン、ビリジン、4-N,N-ジメチルアミノビリジン、1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]七一ウニデン等の有機塩基類等を例示できる。

【0081】反応温度は-30℃から反応系における還流温度までの任意の温度で行い、好ましくは-10℃～120℃の温度範囲であり、反応は化合物により異なるが10分～20時間で終了する。

【0082】<製造法6>

【0083】

【化23】



[XIII]

(式中、 Y^1 、 L^3 、 X^1 、 X^2 、 R^4 、 Q 及び n は前記と同じ意味を示す。)

【0084】一般式[XIII]で表される化合物1モルに対し、金属(リチウム又はマグネシウム等を例示できる。)又は有機金属化合物(n-ブチルリチウム等を例示できる。)1～3倍モルを、適当な不活性溶媒(製造法3の記載と同様である。)0.5～10.1中で反応させた後、一般式 $\text{R}^4\text{S}(\text{O})\text{nL}^3$ 又は一般式 R^4SSR^4 で表される化合物1～5倍モルを反応させることに

[I-1]

より、一般式[I-1]で表される目的のジアリールスルフィド誘導体を得ることができる。

【0085】反応温度は-70℃から反応系における還流温度までの任意の温度で行い、好ましくは-40℃～70℃の温度範囲であり、反応は化合物により異なるが10分～20時間で終了する。

【0086】<製造法7>

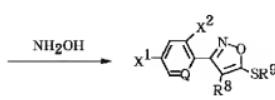
【0087】

【化24】



[XIII]

[XIV]



[XV]

(式中、 R^8 は水素原子又はアルキル基を示し、 R^9 はアルキル基を示し、 L^3 、 X^1 、 X^2 及び Q は前記と同じ意味を示す。)

【0088】一般式[XIII]で表される化合物1モルに対し、二硫化炭素1～3倍モル及び一般式 R^9L^3 で表されるアルキルハライド2～6倍モルを、適当な不

活性溶媒 0.5~1.01 中、塩基 2~6 倍モルの存在下で反応させて、一般式 [XIV] で表される化合物を得た後、適当な溶媒（製造法 1 の記載と同様である。）

0.5~1.01 中、塩基（製造法 1 の記載と同様である。）1~5 倍モルの存在下、ヒドロキシアルミン鉱酸塩 1~5 倍モルと反応させることにより、一般式 [XV] で表される目的のジアリールスルフィド誘導体を得ることができる。

【0089】アルキルハライドと一般式 [XI] で表される化合物の反応に用いる溶媒としては、例えばテトラヒドロフラン又はジオキサン等のエーテル類又は N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアルセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン、ジメチルスルホキシド及びスルホラン等の非プロトン性極性溶媒等を例示できる。



[III]

[I-2]

（式中、m は 1 又は 2 を示し、X1、X2、R4 及び Q は前記と同じ意味を示す。）

【0094】一般式 [III] で表される本発明化合物 1 モルを、適当な溶媒 0.5~1.01 中、適当な酸化剤 1~6 倍モルで酸化することにより、一般式 [I-2] で表される目的のジアリールスルフィド誘導体を得ることができます。ここで、場合により適当な触媒（例えばタングステン酸ナトリウムを例示できる。）0.01~1 倍モルを添加しても良い。

【0095】酸化剤としては、例えば過酸化水素、m-クロロ過安息香酸、過ヨウ素酸ナトリウム、オキソソーン（OXONE、イー・アイ・デュポン社商品名；ペルオキソ硫酸水素カリウム含有物）、N-クロロスクシンイミド、N-ブロモスクシンイミド、次亜塩素酸 tert-ブチル又は次亜塩素酸ナトリウム等を例示できる。

【0096】溶媒としては、例えばジエチルエーテル、テトラヒドロフラン及びジオキサン等のエーテル類、ベンゼン、トルエン、キシレン及びクロロベンゼン等の芳香族炭化水素類、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン、ジメチルスルホキシド及びスルホラン等の非プロトン性極性溶媒、メタノール、エタノール及びイソブリュアルコール等のアルコール類、塩化メチレン、クロロホルム及びジクロロエタン等のハログン化炭化水素類、ベンゼン、ヘキサン、シクロヘキサン及びヘプタン等の脂肪族炭化水素類、アセトン、メチルエチルケトン及びシクロヘキサン等のケトン類、酢酸及び水又はこれらの混合溶媒を例示できる。

【0090】塩基としては、例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属の水酸化物、水酸化カルシウム、水酸化マグネシウム等のアルカリ土類金属の水酸化物、水素化ナトリウム、水素化カリウム等の金属水素化物類又はナトリウムメトキシド、ナトリウムエトキシド、カリウム tert-ブロキシド等のアルコールの金属塩類を例示できる。

【0091】何れの反応も、反応温度は-20℃から反応系における還流温度までの任意の温度で行い、好ましくは0℃~150℃の温度範囲であり、反応は化合物により異なるが 1 分~20 時間で終了する。

【0092】<製造法 8 >

【0093】

【化 25】

【0097】反応温度は-30℃から反応系における還流温度までの任意の温度で行い、好ましくは-10℃~100℃の温度範囲であり、反応は化合物により異なるが 1 分~20 時間で終了する。

【0098】一般式 [I-1] で表される本発明化合物は、製造法 8 と同様に本発明化合物そのものを原料として製造することができる。即ち、官能基導入あるいは官能基変換を行うことで本発明化合物から新たな一般式 [I-1] で表される本発明化合物を得ることができる。

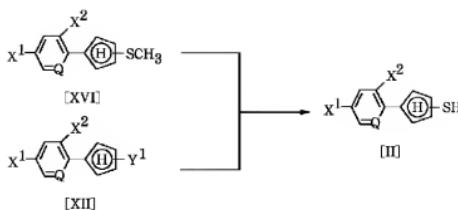
【0099】官能基導入および官能基変換法としては、文献公知の方法、例えば、Comprehensive Heterocyclic Chemistry, Pergamon Press 第 2 卷、第 165 頁~第 364 頁、第 3 卷、第 68 頁~第 105 頁、第 4 卷、第 599 頁~第 656 頁、第 742 頁~第 861 頁、第 6 卷、第 122 頁~第 60 頁、第 153 頁~第 167 頁、第 187 頁~第 216 頁、第 249 頁~第 293 頁に記載の方法等に準じて行うことができる。しかし、これらの方法のみに限定されるものではない。

【0100】次に本発明化合物の製造中間体の合成法について製造法 9~12 に詳細に説明する。

【0101】<製造法 9 > 一般式 [I] で表される製造中間体の合成。

【0102】

【化 26】



(式中、Y₁、X₁、X₂及びQは前記と同じ意味を示す。)

【0103】一般式[XVI]で表される化合物1モルを、適當な溶媒（製造法8の記載と同様である。）0.5～1.01中、適當な酸化剤（製造法8の記載と同様である。）1～3倍モルで酸化しメチルスルホキシドとした後、無水酢酸又は無水トリフルオロ酢酸1～5倍モルで処理しブンメラー転位反応を行い、相当するアシリカルキシメチルスルフィドとし、これを加水分解することにより、一般式[I I]で表される目的化合物を得ることができる。

【0104】又は、一般式[XII]で表される化合物1モルを、クロロスルホン酸1～5倍モルで処理しクロロスルホニル化した後、これを亜鉛と酸、ズスと酸もしくは赤りんとヨウ素1～5倍モルを用いて還元することにより、一般式[I I]で表される目的化合物を得ることができる。

【0105】さらに、一般式[III]で表される化合物1モルを、適當な不活性溶媒（製造法6の記載と同様である。）0.5～1.01中、金属又は有機金属化合物（製造法3の記載と同様である。）1～3倍モルで処理した後、硫黄1～5倍モルを反応させることにより、一般式[I I]で表される目的化合物を得ることができる。

【0106】何れの反応も、反応温度は-70℃から反応系における還流温度までの任意の温度で行い、好ましくは-20℃～100℃の温度範囲であり、反応は化合物により異なるが10分～20時間で終了する。

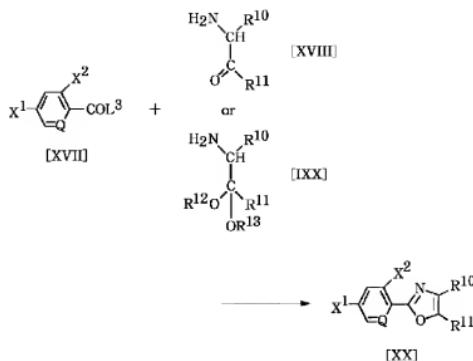
【0107】上記の、一般式[III]で表される化合物のうちY₁が水素原子の場合は、製造法3および製造法4に準じた合成法にて得ることができ、Y₁がハロゲン原子の場合は、前述のコンプリヘンシブ・ヘテロサイクリック・ケミストリー（Comprehensive Heterocyclic Chemistry, Pergamon Press）第2巻、第198頁～第204頁、第216頁～第220頁、第3巻、第139頁～第140頁、第4巻、第599頁～第656頁、第742頁～第861頁、第6巻、第12頁～第60頁、第153頁～第167頁、第187頁～第216頁、第249頁～第293頁に記載の方法に準じてハロゲン化又は置換基変換により合成することができる。

【0108】一般式[III]で表される化合物のうちY₁が水素原子の化合物の製造法としては、代表的なものとして下記製法が挙げられるが、これらの方法のみに限定されるものではない。

【0109】<製造法10>

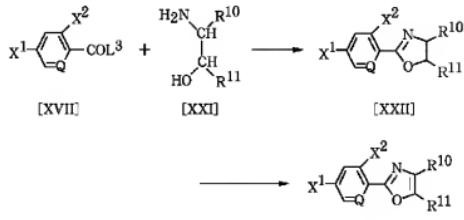
【0110】

【化27】



(式中、R₁₀、R₁₁は水素原子、アルキル基、ハロアルキル基、アルコキシカルボニル基を示し、R₁₂及びR₁₃はアルキル基を示し〔R₁₂とR₁₃は一緒になってアルキレン基となることもある。〕、L₃、X₁、X₂及びQは前記と同じ意味を示す。)

【0111】一般式〔XVII〕で表される酸ハイドロキノン類1モルを、適当な不活性溶媒（製造法8の記載と同様である。）0.5～1.01中、適当な塩基（製造法5の記載と同様である。）1～3倍モルの存在下又は非存在下、一般式〔XVIII〕で表されるアミノケトン類又



(式中、R₁₀、R₁₁は水素原子、アルキル基、ハロアルキル基、アルコキシカルボニル基を示し、L₃、X₁、X₂及びQは前記と同じ意味を示す。)

【0114】一般式〔XVII〕で表される酸ハイドロキノン類1モルを、適当な非プロトン性の不活性溶媒0.3～5.1中、適当な塩基（製造法5の記載と同様である。）1～3倍モルの存在下又は非存在下、一般式〔XXI〕で表されるアミノアルコール類0.3～1倍モルと反応させた後、その生成物にメチルスホニルクロリド又はトランカルスホニルクロリド、0.3～2倍モルを反応させることにより、一般式〔XXII〕で表されるオキサンリン化合物を得ることができる。

は一般式〔IXX〕で表されるそのアセタール類0.3～1倍モルと反応させた後、適当な酸触媒（塩酸、硫酸、パラトルエンスルホン酸等の無機酸又は有機酸及び塩化アルミニウム、塩化チタン、塩化鉄等のルイス酸を例示できる。）0.01～3倍モルの存在下又は非存在下で環化することにより、一般式〔XX〕で表されるオキサゾール化合物を得ることができる。

【0112】<製造法11>

【0113】

【化28】

【0115】ここで非プロトン性の不活性溶媒としては、例えばジエチルエーテル、テトラヒドロフラン及びジオキサン等のエーテル類、ベンゼン、トルエン、キレン及びクロロベンゼン等の芳香族炭化水素類、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン、ジメチルスルホキシド及びスルホラン等の非プロトン性極性溶媒、ベンタノン、ヘキサン、シクロヘキサン及びブタン等の脂肪族炭化水素類及びビリジン又はピコリン等のビリジン類又はこれらの混合溶媒を例示できる。

【0116】反応温度は-20℃から反応系における通常温度までの任意の温度で行い、好ましくは0℃～10

0℃の温度範囲であり、反応は化合物により異なるが10分～20時間で終了する。

【0117】次に、一般式〔XXI〕で表されるオキサゾリン化合物より、一般式〔XX〕で表されるオキサゾール化合物の製造法（A又はB法）について詳述する。

【0118】（A法）一般式〔XXI〕で表されるオキサゾリン類1モルを、適当な非プロトン性溶媒（トルエン、キシレン及びメチレン等の芳香族炭化水素類、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ビロリドン、ジメチルスルホキシド及びスルホラン等を例示できる。）0.5～1.0モル中、適当な触媒（パラジウム、パラジウム炭素、ニッケル及び白金等を例示できる。）0.01～1倍モルの存在下、脱水素反応を行うことにより、一般式〔XX〕で表されるオキサゾール化合物を得ることができる。

【0119】反応温度は室温から反応系における還流温度までの任意の温度で行い、好ましくは100℃～200℃の温度範囲であり、反応は化合物により異なるが10分～20時間で終了する。

0分～20時間で終了する。

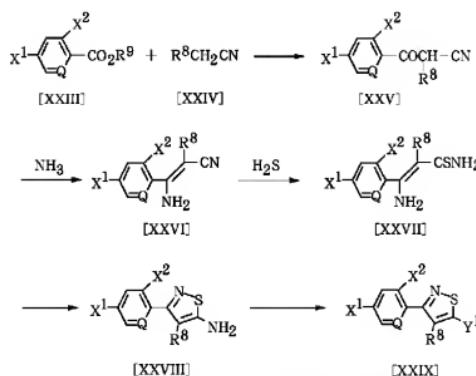
【0120】（B法）一般式〔XXI〕で表されるオキサゾリン類1モルを、適当な不活性溶媒（製造法1の記載と同様である。）0.5～1.0モル中、適当な酸化剤（過マンガン酸カリウム、ニッケルペルオキシド及び二酸化マンガン等を例示できる。）0.5～3倍モル、又は、適当なハロゲン化剤（塩素、臭素、N-クロロスクシニミド及びN-ブロモスクシニミド等を例示できる。）1～3倍モル、或いは、適当な脱水素剤（ジクロロジアノキノン等を例示できる。）1～3倍モルで処理することにより、一般式〔XX〕で表されるオキサゾール化合物を得ることができる。

【0121】反応温度は-20℃から反応系における還流温度までの任意の温度で行い、好ましくは0℃～100℃の温度範囲であり、反応は化合物により異なるが10分～20時間で終了する。

【0122】<製造法12>

【0123】

【化29】



（式中、R8、R9、Y1、X1、X2及びQは前記と同じ意味を示す。）

【0124】一般式〔XXI〕で表されるエステル類1モルに対し、一般式〔XXIV〕で表されるニトリル類0.3～1倍モルを、適当な非プロトン性の不活性溶媒（製造法1の記載と同様である。）0.3～5.1モル中、適当な塩基（水素化ナトリウム、水素化カリウム等の金属水素化物類又はナトリウムメトキシド、ナトリウムエトキシド、カリウムtert-ブートキシド等のアルコールの金属塩類を例示できる。）0.3～2倍モルの存在下で反応させることにより、一般式〔XXV〕で表されるアシリニトリル類を得ることができる。

【0125】反応温度は-30℃から反応系における還

流温度までの任意の温度で行い、好ましくは-10℃～100℃の温度範囲であり、反応は化合物により異なるが10分～20時間で終了する。

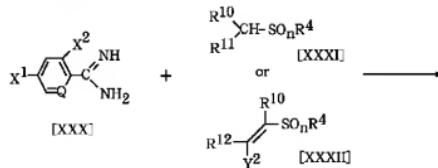
【0126】次に、一般式〔XXV〕で表されるアシリニトリル類1モルを、適当な不活性溶媒0.5～1.0モル中、アンモニアガス1～1.0倍モル、又は、塩基（製造法1の記載と同様である。）1～1.0倍モルの存在下でアンモニウム塩（塩化アンモニウム、酢酸アンモニウム等を例示できる。）1～1.0倍モルと反応させることにより、一般式〔XXVI〕で表されるアミノアクリロニトリル類を得ることができる。

【0127】ここで不活性溶媒としては、例えばジエチルエーテル、テトラヒドロフラン及びジオキサン等のエ

一テル類、ベンゼン、トルエン、キシレン及びクロロベンゼン等の芳香族炭化水素類、ジクロロメタン、クロロホルム及びジクロロエタン等のハロゲン化炭化水素類、N₁、N-ジメチルホルムアミド、N₁、N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ビロリドン、ジメチルスルホキシド及びスルホラン等の非プロトン性極性溶媒、メタノール、エタノール及びイソプロピルアルコール等のアルコール類、アセトニトリル又はプロピオニトリル等のニトリル類、ピリジン又はピコリン等のピリジン類、又はこれらの混合溶媒を例示できる。

【0128】反応温度は-30℃から反応系における還流温度までの任意の温度で行い、好ましくは-10℃～100℃の温度範囲であり、反応は化合物により異なるが10分～20時間で終了する。

【0129】次いで、一般式【XXVI】で表されるアミノアクリロニトリル類1モルを、適当な不活性溶媒（製造法1の記載と同様である。）0.5～1.01中、硫化水素1～10倍モルと反応させ、一般式【XXVI】で表されるアミノアクリロ酸チオアミド化合物とし



（式中、R₁、R₃、R₄、X₁、X₂、Q及びnは前記と同じ意味を示し、R₁₀及びR₁₁はホルミル基、アルキルカルボニル基、ハロアルキルカルボニル基、アルコキカルボニル基、1、1-ジアルキルコキアルキル基又はシアノ基を示し、R₁₂は水素原子、アルキル基又はハロアルキル基を示し、Y₂は水酸基、ハロゲン原子、アルコキシ基、アルキルチオ基、アミノ基、モノアルキルアミノ基又はジアルキルアミノ基を示し、R₁₃及びR₁₄は水素原子、アルキル基、ハロアルキル基、水酸基又はアミノ基を示す。）

【0134】一般式【XXX】で表されるベンズアミン類又はその鉱酸塩1モルに対し、一般式【XXIX】又は一般式【XXXI】で表される化合物0.3～1倍モルを、適当な不活性溶媒（製造法1の記載と同様である。）0.3～5.1中、適当な塩基（製造法1の記載と同様である。）0.3～2倍モルの存在下又は非存

在後、更に、適当な酸化剤（塩素又は過酸化水素水等を例示できる。）1～3倍モルで処理することにより、一般式【XXVII】で表される5-アミノイソチアゾール類を得ることができる。

【0130】何れの反応も、反応温度は-30℃から反応系における還流温度までの任意の温度で行い、好ましくは-10℃～100℃の温度範囲であり、反応は化合物により異なるが10分～20時間で終了する。

【0131】最後に、一般式【XXVII】で表される5-アミノイソチアゾール類1モルを、常法にてジアミニウム塩とした後、銅触媒（硫酸銅等を例示できる。）0.01～1倍モルの存在下、亜りん酸類（亜りん酸等を例示できる。）1～3倍モル又は無機ハロゲン化物（ヨウ化カリウム等を例示できる。）1～5倍モルと反応させることにより、一般式【XXIX】で表されるイソチアゾール化合物を得ることができる。

【0132】<製造法13>

【0133】

【化30】

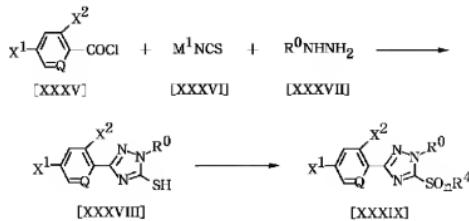
下で反応させることにより、一般式【XXXII】で表される2-アリールピリミジン類を得ることができる。

【0135】反応温度は-30℃から反応系における還流温度までの任意の温度で行い、好ましくは-10℃～100℃の温度範囲であり、反応は化合物により異なるが10分～20時間で終了する。

【0136】次に、一般式【XXVII】で表される2-アリールピリミジン類を文献公知の方法、例えば、コンプリヘンシブ・ヘテロサイクリック・ケミストリー（Comprehensive Heterocyclic Chemistry, Pergamon Press's）第3巻、第123頁～第141頁に記載の方法に準じて置換基変換することにより、一般式【XXXI】で表される目的のジアリールスルフィド誘導体を得ることができる。

【0137】<製造法14>

【0138】



(式中、R₀、R₄、X₁、X₂、Q及びnは前記と同じ意味を示し、M₁はアルカリ金属又はアンモニウム基を示す。)

【0139】一般式【XXXXV】で表される酸クロリド1モルに対し、一般式【XXXVII】で表されるチオシアノ酸塩1～3倍モルを、適當な非プロトン性の不活性溶媒(製造法11の記載と同様である。)0.3～5.1中で反応させ、次いで一般式【XXXVII】で表されるヒドラジン1～2倍モルを反応させることにより、一般式【XXXVII】で表される5-メルカブト-3-アリールトリアゾール類を得ることができる。これを製造法1、製造法2及び製造法8に従い、一般式【XXIX】で表される目的のジアリールスルフィド誘導体を得ることができる。

【0140】何れの反応も、反応温度は-30℃から反応系における還流温度までの任意の温度で行い、好ましくは-10℃～100℃の温度範囲であり、反応は化合物により異なるが10分～20時間で終了する。

【0141】

【実施例】次に、実施例をあげて本発明化合物の製造法、製剤法及び用途を具体的に説明する。尚、本発明化合物の製造中間体の製造法も合わせて記載する。

【0142】<実施例1>

2-(2,6-ジクロロ-4-トリフルオロメチルフェニル)-5-イソプロピルチオチアゾール(本発明化合物番号I-1-7)の製造

2-(2,6-ジクロロ-4-トリフルオロメチルフェニル)-5-メルカブトチアゾール2.0g(5.4ミリモル)、炭酸カリウム1.5g(11ミリモル)及びヨウ化イソプロピル1.5g(8.2ミリモル)をN,N-ジメチルホルムアミド20mlに加え、室温にて1時間攪拌した。反応混合物を300mlの水にあけ、酢酸エチル50mlで2回抽出した。酢酸エチル層を50mlの水で2回洗浄した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。酢酸エチルを減圧留去し、残査をシリカゲルカラムクロマグラフィー(溶出溶媒：酢酸エチル：n-ヘキサン=1:8)で精製し、無色液体(nD₂₀1.5305)を得た。

【化31】

5480)の2-(2,6-ジクロロ-4-トリフルオロメチルフェニル)-5-イソプロピルチオチアゾール1.4g(収率70%)を得た。

1H-NMRデータ(300MHz, CDCl₃溶媒, δ値)

1. 337	(6H, d)
3. 244	(1H, q)
7. 694	(2H, d)
7. 913	(1H, s)

【0143】<実施例2>

2-(2,6-ジクロロ-4-トリフルオロメチルフェニル)-5-メチル-4-トリフルオロメチルチオチアゾール(本発明化合物番号I-3-1)の製造

2-(2,6-ジクロロ-4-トリフルオロメチルフェニル)-5-メチル-4-メルカブトチオフェン3.3g(9.6ミリモル)及びロンガリット3.0g(19.5ミリモル)をN,N-ジメチルホルムアミド30mlに加え、室温にて搅拌しながら1時間に渡ってプロモトリフルオロメタンの過剰量を吹き込んだ。反応混合物を300mlの水にあけ、酢酸エチル50mlで2回抽出した。酢酸エチル層を50mlの水で2回洗浄した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。酢酸エチルを減圧留去し、残査をシリカゲルカラムクロマグラフィー(溶出溶媒：酢酸エチル：n-ヘキサン=1:8)で精製し、無色液体(nD₂₀1.5305)の2-(2,6-ジクロロ-4-トリフルオロメチルフェニル)-5-メチル-4-トリフルオロメチルチオチアゾン0.8g(収率20%)を得た。

1H-NMRデータ(300MHz, CDCl₃溶媒, δ値)

2. 661	(3H, s)
7. 062	(1H, s)
7. 669	(2H, s)

【0144】<実施例3>

2-(2,6-ジクロロ-4-トリフルオロメチルフェニル)-5-ペニタフルオロエチルチオ-4-メチルチアゾール(本発明化合物番号I-1-71)の製造

5, 5' -チオジ [2-(2, 6-ジクロロ-4-トリフォルオロメチルフェニル)-4-メチルチアゾール]
 1. 0 g (1. 5 ミリモル) 及びロンガリット 1. 5 g (1.0 ミリモル) を N, N-ジメチルホルムアミド 20 ml に加え、室温にて搅拌しながら 1 時間に渡ってヨーベンタクルオエタンの過剰量を吹き込んだ。反応混合物を 300 ml の水にあけ、酢酸エチル 50 ml で 2 回抽出した。酢酸エチル層を 50 ml の水で 2 回洗浄した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。酢酸エチルを減圧留去し、残査をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (溶出溶媒、酢酸エチル : n-ヘキサン = 1 : 10) で精製し、無色液体 (nD₂₀ 1. 5059) の 2-(2, 6-ジクロロ-4-トリフォルオロメチルフェニル)-5-ベントクルオエチルチオ-4-メチルチアゾール 1. 1 g (收率 81%)を得た。

1H-NMRデータ (300MHz, CDCl₃溶媒、δ値)

2. 571 (3H, s)
 7. 741 (2H, s)

【0145】<実施例4>

2-(2, 6-ジクロロ-4-トリフォルオロメチルフェニル)-4-メチル-5-メチルチオチオフラン (本発明化合物番号 I-96) の製造

3-メチル-2-メチルチオチオフラン 1.8 g (1.30 ミリモル) をジエチルエーテル 200 ml に加え、窒素気流中下、室温にて搅拌しながら、n-ブチルリチウムヘキサン溶液 (1. 56 mol/l) 1.83 ml を滴下した。35℃にて 2 時間搅拌した後、10℃に冷却し、3, 5-ジクロロ-4-フルオロベンゾトリフルオリド 3.3. 2 g (1.42 ミリモル) のジエチルエーテル 50 ml 溶液を滴下した。室温にてさらに 1.2 時間搅拌した後、反応混合物を約 1 l の水にあけ分液した。有機層を水で 2 回洗浄した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。溶媒を減圧留去後、残査を減圧蒸留し、淡黄色液体 (nD₂₀ 1. 5819) の 2-(2, 6-ジクロロ-4-トリフォルオロメチルフェニル)-4-メチル-5-メチルチオチオフラン 3.0. 6 g (收率 8.0%)を得た。

1H-NMRデータ (300MHz, CDCl₃溶媒、δ値)

2. 336 (3H, s)
 2. 454 (3H, s)
 6. 800 (1H, s)
 7. 649 (2H, s)

【0146】<実施例5>

2-(2, 6-ジクロロ-4-トリフォルオロメチルフェニル)-5-メチルチオフラン (本発明化合物番号 I-59) の製造

(1) 2-(2, 6-ジクロロ-4-トリフォルオロメチルフェニル)-フラン (化合物 X I I) の製造

フラン 1. 0 g (1.76 ミリモル) をジエチルエーテル 250 ml に加え、窒素気流中下、室温にて搅拌しながら、n-ブチルリチウムヘキサン溶液 (1. 66 mol/l) 1.00 ml を滴下した。加热還流下 3 時間搅拌した後、室温にて 3, 5-ジクロロ-4-フルオロベンゾトリフルオリド 3.0. 0 g (1.29 ミリモル) のジエチルエーテル 50 ml 溶液を滴下した。室温にてさらに 1.2 時間搅拌した後、反応混合物を約 1 l の氷水にあけ分液した。有機層を水で 2 回洗浄した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。溶媒を減圧留去後、残査を減圧蒸留し、無色液体 (沸点 114~116°C/2.0 mmHg, nD₂₀ 1. 5237) の 2-(2, 6-ジクロロ-4-トリフォルオロメチルフェニル)-フラン 23. 4 g (收率 6.5%)を得た。

1H-NMRデータ (300MHz, CDCl₃溶媒、δ値)

6. 58 (1H, m)
 6. 59 (1H, m)
 7. 60 (1H, m)
 7. 65 (2H, S)

【0147】(2) 2-(2, 6-ジクロロ-4-トリフォルオロメチルフェニル)-5-メチルチオフラン (本発明化合物番号 I-59) の製造

2-(2, 6-ジクロロ-4-トリフォルオロメチルフェニル)-フラン 1. 4 g (5 ミリモル) をジオキサン 1.5 ml に加え、室温にて搅拌しながら、臭素 0. 8 g (5 ミリモル) を滴下した。60℃にて 3 時間搅拌した後、ジオキサンを減圧留去した。トルエン及び水を加え分液し、トルエン層を水で 2 回洗浄した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。溶媒を減圧留去して、2-ブロモ-5-(2, 6-ジクロロ-4-トリフォルオロメチルフェニル)-フラン 1. 5 g (4.2 ミリモル)を得た。得られたブロム体をテトラヒドロフラン 20 ml に加え、窒素気流下 -50℃に冷却し、搅拌しながら n-ブチルリチウムヘキサン溶液 (1. 66 mol/l) 3 ml を滴下した。同温度にてさらに 1 時間搅拌後、ジメチルジルフィド 0. 6 g (6.4 ミリモル) のジエチルエーテル 5 ml 溶液を滴下した。室温まで搅拌した後、溶媒を減圧留去した。トルエン及び水を加え分液し、トルエン層を水で 2 回洗浄した後、無水硫酸マグネシウムにて乾燥した。トルエンを減圧留去し、残査をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (溶出溶媒、酢酸エチル : n-ヘキサン = 1 : 6) で精製し、淡黄色液体 (nD₂₀ 1. 5606) の 2-(2, 6-ジクロロ-4-トリフォルオロメチルフェニル)-5-メチルチオフラン 0. 8 g (收率 5.7%)を得た。

1H-NMRデータ (300MHz, CDCl₃溶媒、δ値)

2. 487 (3H, s)
 6. 552 (1H, d)

6. 637 (1H, d)
7. 648 (2H, s)

【0148】<実施例6>

2-(2, 6-ジクロロ-4-トリフルオロメチルフェニル)-4-メチル-5-メチルチオチアゾール(本発明化合物番号I I -10)の製造

(1) 2-(2, 6-ジクロロ-4-トリフルオロメチルフェニル)-4-メチルチアゾール(化合物X I 1)の製造

4-メチルチアゾール2.5. 0g (253ミリモル)をジエチルエーテル300mlに加え、室素気流中下、-60°Cにて搅拌しながら、n-ブチルリチウムヘキサン溶液(1.59mol/1)190mlを滴下した。3時間搅拌した後、3, 5-ジクロロ-4-フルオロベンゾトリフルオロド4.4. 0g (189ミリモル)のジエチルエーテル100ml溶液を滴下した。0°Cにてさらに6時間搅拌した後、反応混合物を約1lの水氷にあけ分液した。有機層を水で2回洗净した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。溶媒を減圧留去後、残渣を減圧蒸留し、無色液体の2-(2, 6-ジクロロ-4-トリフルオロメチルフェニル)-4-メチルチアゾール3.0. 5g (收率52%)を得た。

【0149】(2) 2-(2, 6-ジクロロ-4-トリフルオロメチルフェニル)-4-メチル-5-メチルチオチアゾール(本発明化合物番号I I -10)の製造
ジイソプロピルアミン15g (149ミリモル)をジエチルエーテル300mlに加え、室素気流中下、0°Cにて搅拌しながら、n-ブチルリチウムヘキサン溶液

(1.59mol/1)75mlを滴下した。30分間搅拌した後、-60°Cにて2-(2, 6-ジクロロ-4-トリフルオロメチルフェニル)-4-メチルチアゾール3.0. 0g (96ミリモル)のジエチルエーテル100ml溶液を滴下した。同温度にてさらに30分間搅拌後、ジメチルジスルフィド10g (106ミリモル)のジエチルエーテル50ml溶液を滴下した。搅拌しながら室温まで戻した後、水を加え不溶物を滤別した。有機層を水で2回洗净した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。溶媒を減圧留去し、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(溶出溶媒、酢酸エチル:n-ヘキサン=1:6)で精製し、淡黄色液体(nD₂₀1.5746)の2-(2, 6-ジクロロ-4-トリフルオロメチルフェニル)-4-メチル-5-メチルチオチアゾール3.2g (收率93%)を得た。

1H-NMRデータ(300MHz, CDCl₃溶媒、δ値)

2. 484 (3H, s)
2. 569 (3H, s)
7. 747 (2H, s)

【0150】<実施例7>

2-(2, 6-ジクロロ-4-トリフルオロメチルフェ

ニル)-4-メチル-5-メチルスルフィニルチアゾール(本発明化合物番号I I -11)の製造

2-(2, 6-ジクロロ-4-トリフルオロメチルフェニル)-4-メチル-5-メチルチオチアゾール3.0g (84ミリモル)をクロロホルム500mlに溶解し、-30°Cにて搅拌しながら、m-クロロ過安息香酸14. 5g (84ミリモル)を添加し、2時間搅拌した。室温にてさらに12時間搅拌後、5%重曹水を加え液した。クロロホルム層を5%亜硫酸ナトリウム水溶液、水で洗净し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。溶媒を減圧留去し、淡黄色粉末(融点16.8~16.9°C)の2-(2, 6-ジクロロ-4-トリフルオロメチルフェニル)-4-メチル-5-メチルスルフィニルチアゾール2.5g (收率80%)を得た。

1H-NMRデータ(300MHz, CDCl₃溶媒、δ値)

2. 672 (3H, s)
3. 037 (3H, s)
7. 708 (2H, s)

【0151】<実施例8>

2-(3-クロロ-5-トリフルオロメチル-2-ビリジル)-5-メチルスルフィニルチオフェン(本発明化合物番号I -20)の製造

2-チオフェンボロン酸0. 5g (4ミリモル)、3-クロロ-5-トリフルオロメチル-2-ブロモビリジン1. 3g (6. 4ミリモル)、炭酸ナトリウム0. 8g (7. 5ミリモル)及びテトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム0. 4g (0. 3ミリモル)をトルエン40ml、エタノール20ml及び水20mlの混合溶媒に加え、加熱還流下2時間搅拌した。反応混合物を氷水にあけ、トルエンで抽出した。有機層を水で2回洗净した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。溶媒を減圧留去し、2-(3-クロロ-5-トリフルオロメチル-2-ビリジル)チオフェン0. 8gを得た。得られた2-(3-クロロ-5-トリフルオロメチル-2-ビリジル)チオフェン0. 8g (3. 9ミリモル)にN-ブロモスクシニミド0. 7g (3. 9ミリモル)及び四塩化炭素10mlを加え、加熱還流下3時間搅拌した。不溶物を滤別後、四塩化炭素を減圧留去し、酢酸エチルと水を加え分液した。酢酸エチル層を水で2回洗净した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。溶媒を減圧留去し、2-(3-クロロ-5-トリフルオロメチル-2-ビリジル)-5-ブロモチオフェン0. 7g (2. 5ミリモル)を得た。得られたブロム体をテトラヒドロフラン10mlに加え、室素気流下-5°Cに冷却し、搅拌しながらn-ブチルリチウムヘキサン溶液(1. 59mol/1)1. 5mlを滴下した。同温度にてさらに1時間搅拌後、ジメチルジスルフィド0. 3g (3. 2ミリモル)のジエチルエーテル5ml溶液を滴下した。室温まで搅拌した後、溶媒を減圧留去した。トルユ

ン及び水を加え分液し、トルエン層を水で2回洗浄した後、無水硫酸マグネシウムにて乾燥した。トルエンを減圧留去し、淡黄色液体の2-(3-クロロ-5-トリフルオロメチル-2-ビリジル)-5-メチルチオチオフェン0.4g(1.6ミリモル)を得た。得られたメチルチオ体をクロロホルム10mLに溶解し、0°Cにて搅拌しながら、m-クロロ過安息香酸0.3g(1.7ミリモル)を添加し1時間搅拌した。5%重曹水を加え分液し、クロロホルム層を5%亜硫酸ナトリウム水溶液、水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。溶媒を減圧留去し、残査をシリカゲルカラムクロマトグラフィー

(溶出溶媒、酢酸エチル:n-ヘキサン=1:4)で精製し、黄褐色結晶(融点70~73°C)の2-(3-クロロ-5-トリフルオロメチル-2-ビリジル)-5-メチルスルフィニルチオフェン0.1g(収率23%)を得た。

1H-NMRデータ(300MHz、CDCl₃溶媒、δ値)

2.998	(3H, s)
7.533	(1H, d)
8.030	(1H, s)
8.194	(1H, d)
8.759	(1H, s)

【0152】<実施例9>

2-(2-クロロ-4-トリフルオロメチルフェニル)-5-メチルチオビリジン(本発明化合物番号V-9)の製造

2,5ジプロモビリジン6.0g(25ミリモル)をジエチルエーテル30mLに加え、窒素気流中下、-60°Cにて搅拌しながら、n-ブチルリチウム/ヘキサン溶液(1.59mol/1)1.9mLを滴下した。3時間搅拌した後、ジメチルジスルフィド2.9g(31ミリモル)のジメチルエーテル6mL溶液を滴下した。0°Cにてさらに6時間搅拌した後、反応混合物を約1000mLの氷水にかけ分液した。有機層を水で2回洗浄した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。溶媒を減圧留去後、残査をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(溶出溶媒、酢酸エチル:n-ヘキサン=1:8)で精製し、淡褐色液体の2-プロモ-5-メチルチオビリジン2.6g(収率51%)を得た。

【0153】2-クロロ-4-トリフルオロメチルベンゼンボロン酸2.9g(13ミリモル)、2-ブロモ-5-メチルチオビリジン2.6g(13ミリモル)、炭酸ナトリウム1.7g(16ミリモル)及びテトラキス(トリフルオロメチル)パラジウム0.8g(0.6ミリモル)をトルエン80mL、エタノール40mL及び水40mLの混合溶媒に加え、加熱還流下2時間搅拌した。反応混合物を水にあけ、トルエンで抽出した。有機層を水で2回洗浄した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。溶媒を減圧留去し、残査をシリカゲルカ

ラムクロマトグラフィー(溶出溶媒、酢酸エチル:n-ヘキサン=1:4)で精製し、橙色液体(nD201.5750)の2-(2-クロロ-4-トリフルオロメチルフェニル)-5-メチルチオビリジン2.7g(収率69%)を得た。

1H-NMRデータ(300MHz、CDCl₃溶媒、δ値)

2.571	(3H, s)
7.600~7.760	(5H, m)
8.606	(1H, d, d)

【0154】<実施例10>

2-(2-ジクロロ-4-トリフルオロメチルフェニル)-5-メチルチオビリジン(本発明化合物番号V-22)の製造

2-(2-クロロ-4-トリフルオロメチルフェニル)-5-メチルチオビリジン2.7g(9ミリモル)をテトラヒドロフラン50mLに加え、窒素気流中下、-60°Cにて搅拌しながら、n-ブチルリチウム/ヘキサン溶液(1.6mol/1)6.1mLを滴下した。3時間搅拌した後、N-クロロスクシニミド1.3g(10ミリモル)のテトラヒドロフラン40mL溶液を滴下した。0°Cにてさらに6時間搅拌した後、反応混合物を約5000mLの氷水にかけ酢酸エチルで抽出した。有機層を水で2回洗浄した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。溶媒を減圧留去し、残査をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(溶出溶媒、酢酸エチル:n-ヘキサン=1:6)で精製し、淡黄色液体(nD201.5859)の2-(2,6-ジクロロ-4-トリフルオロメチルフェニル)-5-メチルチオビリジン0.4g(収率13%)を得た。

1H-NMRデータ(300MHz、CDCl₃溶媒、δ値)

2.587	(3H, s)
7.251	(1H, d, d)
7.677	(2H, s)
7.683	(1H, d, d)
8.618	(1H, d, d)

【0155】<実施例11>

5-シクロプロピルメチルチオ-1-メチル-3-(4-トリフルオロメチルフェニル)トリアゾール(本発明化合物番号IV-7)の製造

チオシアントラキノン1.0g(10ミリモル)をアセトニトリル20mLに加え、室温にて搅拌しながら、4-トリフルオロメチル安息香酸クロリド2.1g(10ミリモル)を滴下した。室温にて1時間搅拌後、固形物を濾別し、濾液を濃縮後、残査にトルエン50mLを加え、室温にて搅拌しながら、メチルヒドラジン0.5g(10ミリモル)を加えた。80°Cまで加熱後、1時間搅拌した。溶媒を減圧留去後、残査に炭酸水素ナトリウム1g(12ミリモル)の50mL水溶液を加え、加熱

還流下6時間搅拌した。室温まで冷却後、5%塩酸水及び酢酸エチルを加え分液した。有機層を水で2回洗浄した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。溶媒を減圧去し、5-メルカプト-1-メチル-3-(4-トリフルオロメチルフェニル)トリアゾール1.8g(収率70%)を得た。得られた5-メルカプト-1-メチル-3-(4-トリフルオロメチルフェニル)トリアゾール1.8g、シクロプロピルメチルブロミド1.3g(10ミリモル)、炭酸カリウム1.6g(12ミリモル)及びテトラブチルアンモニウムブロミド0.3gをアセトニトリル150mlに加え、60°Cにて6時間搅拌した。溶媒を減圧去し、残渣に1000mlの水を加え、酢酸エチルで抽出した。有機層を水で2回洗浄した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。溶媒を減圧去し、残渣をシリカガルカラムクロマトグラフィー(溶出溶媒、酢酸エチル: n-ヘキサン=1:6)で精製し、白色粉末(融点47~50°C)の5-シクロプロピルメチルオーチメチルカプト-3-(4-トリフルオロメチルフェニル)トリアゾール2.1g(収率95%)を得た。

1H-NMRデータ(300MHz, CDCl₃溶媒、δ値)

0. 312~0. 363	(2H, m)
0. 619~0. 649	(2H, m)
1. 151~1. 285	(1H, m)
3. 222	(2H, d)
3. 859	(3H, s)
7. 668	(2H, d)
8. 175	(2H, d)

【0156】(中間体の製造例)

<参考例1>

5, 5'-チオジオ[2-(2, 6-ジクロロ-4-トリフルオロメチルフェニル)-4-メチルチアゾール](化合物IV)の製造

(1) 2-(2, 6-ジクロロ-4-トリフルオロメチルフェニル)-4-メチル-5-メルカプトチアゾール(化合物I I)の製造

2-(2, 6-ジクロロ-4-トリフルオロメチルフェニル)-4-メチル-5-メチルスルフィルチアゾール10g(27ミリモル)を無水トリフルオロ酢酸150mlに加え、室温にて12時間搅拌した後、低沸点物を減圧去し、残渣にメタノール200ml及び20%水酸化カリウム水溶液2.5gを加え、室温にて1時間反応させた。溶媒を減圧去後5%硫酸水を加え、酢酸エチルで抽出した。酢酸エチル層を無水硫酸マグネシウムで乾燥した。酢酸エチルを減圧去し、残渣をシリカガルカラムクロマトグラフィー(溶出溶媒、酢酸エチル: n-ヘキサン=1:6)で精製し、淡黄色粘液体(nD₂₀測定不可)の2-(2, 6-ジクロロ-4-トリフルオロメチルフェニル)-5-メチルチオフェン15.0g(収率63%)を得た。

トチアゾール8.1g(収率88%)を得た。

1H-NMRデータ(300MHz, CDCl₃溶媒、δ値)

2. 594	(3H, s)
4. 902	(1H, s)
7. 684	(2H, s)

【0157】(2) 5, 5'-チオジオ[2-(2, 6-ジクロロ-4-トリフルオロメチルフェニル)-4-メチルチアゾール](化合物IV)の製造
2-(2, 6-ジクロロ-4-トリフルオロメチルフェニル)-4-メチル-5-メルカプトチアゾール8g(23ミリモル)をジメチルスルホキシド70mlに加え、150°Cにて2時間搅拌した。反応混合物を水中にあけ、酢酸エチルで抽出した。酢酸エチル層を無水硫酸マグネシウムで乾燥した。酢酸エチルを減圧去し、残渣をシリカガルカラムクロマトグラフィー(溶出溶媒、酢酸エチル: n-ヘキサン=1:5)で精製し、淡黄色樹脂状物質(nD₂₀測定不可)の5, 5'-チオジオ[2-(2, 6-ジクロロ-4-トリフルオロメチルフェニル)-4-メチルチアゾール]7.3g(収率92%)を得た。

1H-NMRデータ(300MHz, CDCl₃溶媒、δ値)

2. 429	(6H, s)
7. 694	(4H, s)

【0158】<参考例2>

2-(2, 6-ジクロロ-4-トリフルオロメチルフェニル)-5-メチル-4-メルカプトチオチオフェン(化合物I I)の製造

(1) 2-(2, 6-ジクロロ-4-トリフルオロメチルフェニル)-5-メチルチオフェン(化合物X I I)の製造

2-メチルチオフェン10.0g(102ミリモル)をジエチルエーテル150mlに加え、窒素気流下、室温にて搅拌しながら、n-ブチルリチウムヘキサン溶液(1.60ml/1)4.6mlを滴下した。室温にて2時間搅拌後、3, 5-ジクロロ-4-フルオロベンゾトリフルオリド18.0g(77ミリモル)のジエチルエーテル30ml溶液を滴下した。室温にてさらにもう12時間搅拌した後、反応混合物を約1lの氷水にあけ分液した。有機層を水で2回洗浄した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。溶媒を減圧去後、残渣を減圧蒸留し、淡黄色液体(沸点170~173°C/20mmHg, nD₂₀1.5555)の2-(2, 6-ジクロロ-4-トリフルオロメチルフェニル)-5-メチルチオフェン15.0g(収率63%)を得た。

1H-NMRデータ(300MHz, CDCl₃溶媒、δ値)

2. 552	(3H, s)
6. 811	(1H, d)

6. 8 3 7 (1H, d)
7. 6 4 6 (2H, s)

【0159】(2) チオ酢酸2-(2, 6-ジクロロ-4-トリフルオロメチルフェニル)-5-メチル-4-チエニルの製造

2-(2, 6-ジクロロ-4-トリフルオロメチルフェニル)-5-メチルチオフェン10g(32ミリモル)をクロロホルム100mlに溶解し、0℃にて攪拌しながら、クロロスルホン酸7g(60ミリモル)を滴下した。室温にて3時間攪拌後、反応混合物を約500mlの冰水にわけ分液した。有機層を水で2回洗浄した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。溶媒を減圧留去し、2-(2, 6-ジクロロ-4-トリフルオロメチルフェニル)-5-メチルチオフェン-4-スルホニルクロリド13.4g(32ミリモル)を得た。得られたスルホニルクロリド誘導体を酢酸200mlに溶解し、赤リン4.9g(15.8ミリモル)及びヨウ素0.5g(2ミリモル)を加え、120℃にて2時間反応させた。溶媒を減圧留去し、残査に酢酸エチル200mlを加え濾別した。濾液を5%チオ硫酸ナトリウム水、5%重曹水及び水で洗浄した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。溶媒を減圧留去し、淡黄色樹状物質(dND 201.5790)のチオ酢酸2-(2, 6-ジクロロ-4-トリフルオロメチルフェニル)-5-メチル-4-チエニル11.9g(収率93%)を得た。

1H-NMRデータ(300MHz, CDCl₃溶媒、δ値)

2. 4 1 3 (3H, s)
2. 4 8 6 (3H, s)
6. 8 9 (1H, s)
7. 6 5 9 (2H, s)

【0160】(3) 2-(2, 6-ジクロロ-4-トリフルオロメチルフェニル)-5-メチル-4-メルカブトチオチオフェン(化合物I I)の製造

(2) で合成したチオ酢酸4-チエニル誘導体11.9g(31ミリモル)をメタノール200mlに溶解し、1規定の水酸化ナトリウム水溶液50mlを加え、加热還流下1時間攪拌した。溶媒を減圧留去した後、10%塩酸水及び酢酸エチルを加え分液した。有機層を水で2回洗浄した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。溶媒を減圧留去し、2-(2, 6-ジクロロ-4-トリフルオロメチルフェニル)-5-メチル-4-メルカブトチオチオフェン9.7g(収率92%)を得た。

【0161】本発明の有害生物防除剤は、一般式【1】で示されるジアリールスルフィド誘導体を有効成分としている。

【0162】本発明化合物を有害生物防除剤の有効成分として使用するに際しては、本発明化合物それ自体で用いてもよいが、農薬補助剤として製剤化に一般的に用いられる担体、界面活性剤、及びその他補助剤を配合し

て、乳剤、懸濁剤、粉剤、粒剤、錠剤、水溶剤、液剤、フロアブル剤、顆粒水溶剤、エゾール剤、ペースト剤、油剤、乳濁剤等の種々の形態に製剤することができる。これらの配合割合は通常、有効成分0.1～90重量部で農薬補助剤10～99.9重量部である。

【0163】ここにいう製剤化に際して用いられる担体としては、固体担体と液体担体に分けられる。固体担体としては、例えば穀粉、活性炭、大豆粉、小麦粉、木粉、魚粉、粉乳等の動植物性粉末、タルク、カオリין、ペントナイト、炭酸カルシウム、ゼオライト、珪藻土、ホワイトカーボン、クレー、アルミニウム等の鉱物性粉末が挙げられる。液体担体としては、例えば水；イソプロピルアルコール、エチレングリコール等のアルコール類；シクロヘキサン、メチルエチルケトン等のケトン類；ジオキサン、テトラヒドロフラン等のエーテル類；ケロシン、軽油等の脂肪族炭化水素類；キシリソ、トリメチルベンゼン、テトラメチルベンゼン、メチルナフタリーン、ソルベントナフサ等の芳香族炭化水素類；クロロベンゼン等のハログン化炭化水素類；ジメチルアセトアミド等の酸アミド類；脂肪酸のグリセリンエステル等のエステル類；アセニトリル等のニトリル類；ジメルスルホキシド等の含硫化合物類等が挙げられる。

【0164】界面活性剤としては、例えばアルキルベンゼンスルホン酸金属塩、ジナフチルメタジンジルホン酸金属塩、アルコール硫酸エステル塩、アルキルアリールスルホン酸塩、リグニンスルホン酸塩、ポリオキシエチレングリコールエーテル、ポリオキシエチレンアルキルアリールエーテル、ポリオキシエチレンソルビタンモノアルキレート等が挙げられる。

【0165】その他の補助剤としては、例えばカルボキシメチルセルロース、アラビアゴム、アルギン酸ナトリウム、グリーアガム、トラガントガム、ポリビニルアルコール等の固着剤あるいは増粘剤、金属石鹼等の消泡剤、脂肪酸、アルキルリン酸塩、シリコーン、パラフィン等の物性向上剤、着色剤等を用いることができる。

【0166】これらの製剤の実際の使用に際しては、そのまま使用するか、又は水等の希釈剤で所定濃度に希釈して使用することができます。本発明化合物を含有する種々の製剤、又はその希釈物の施用は、通常一般に行なわれている施用方法、即ち、散布(例えば撒播、ミスティング、アトマイジング、散粉、散粒、水面施用、箱施用等)、土壤施用(例えば混入、灌注等)、表面施用(例えば塗布、粉衣、被覆等)、浸漬、毒餌等により行なうことができる。また、家畜に対して前記有効成分を飼料に混合して与え、その排泄物での有害虫、特に有害昆虫の発生、成育を防除することも可能である。また、いわゆる超高濃度少量散布法により施用することもできる。この方法においては、活性成分を100%含有することが可能である。

【0167】本発明の有害生物防除剤の施用は、一般に0.1~50000 ppm、望ましくは1~10000 ppmの有効成分濃度で行なう。

【0168】有効成分濃度は、製剤の形態及び施用する方法、目的、時期、場所及び有害生物の発生状況等によって適当に変更できる。例えば水生有害生物の場合、上記濃度範囲の薬液を発生場所に散布しても防除できることから、水中での有効成分濃度範囲は上記以下である。単位面積あたりの施用量は1ha当たり、有効成分化合物として0.1~5000g、好ましくは1~1000gが使用されるが、これらに限定されるものではない。

【0169】尚、本発明化合物は単独でも十分有効であることはいうまでもないが、必要に応じて他の肥料、農薬、例えば殺虫剤、殺ダニ剤、殺線虫剤、殺菌剤、抗ウイルス剤、誘引剤、除草剤、植物成長調整剤などと混用、併用することができ、この場合に一層優れた効果を示すことがある。

【0170】本発明化合物と混合して使用できる殺虫剤、殺菌剤、殺ダニ剤等の代表例を以下に示す。

【0171】例えば有機リン及びカーバメート系殺虫剤：フェンチオൺ、フェニトロチオൺ、ダイアジオൺ、クロルピリホス、オキシデプロホス、バミドチオൺ、フェントエート、ジメトエート、ホルモチオൺ、マラチオൺ、トリクロロホン、チオメトン、ホスマット、ジクロルボス、アセフート、E P B P、メチルバラチオൺ、オキシジメトメチル、エチオൺ、ジオキサベンゾホス、シナホス、イソキサチオൺ、ビリダフェンチオൺ、ホサロン、メチダチオൺ、スルプロホス、クロルフェンビンホス、テトラクロルビンホス、ジメチルビンホス、プロバホス、イソフェンホス、ジスルホトン、プロフェノホス、ビラクロホス、モノクロロホス、アジンホスメチル、アルジカルブ、メソミル、チオジカルブ、カルボフラン、カルボスルファン、ペンカルラカルブ、フラチオカルブ、プロボキスル、フェノブカルブ、メトルカルブ、イソブロカルブ、カルバリル、ビリミカーブ、エチオフェンカルブ、ジクロフェンチオൺ、ビリミホスメチル、キナルホス、クロルピリホスメチル、プロオホス、ナレッド、E P N、X M C、ペンドイオカルブ、オキサミル、アラニカルブ、クロルエトキシホス等。

【0172】ビレスロイド系殺虫剤：ベルメトリン、シベルメトリン、デルタメトリン、フェンバレート、フェンプロバトリン、ビレトリン、アレスリン、テトラメトリン、レスメトリン、ジメスリン、プロバスリン、フェノトリン、プロトリン、フルバリネット、シフルトリン、シハロトリン、フルシリネット、エトフェンプロックス、シクロプロトリン、トラロメトリン、シラフルオフェン、テフルトリン、ビフェントリン、アクリナトリン等。

【0173】アシルウレア系、その他の殺虫剤：ジフルベンズロン、クロルフルアズロン、ヘキサフルムロン、

トリフルムロン、テフルベンズロン、フルフェノクスロン、フルシクロクスロン、ブロフェン、ピリプロキシフェン、ルフェヌロン、シロマジン、メトブレン、エンドスルファン、ジアフェンチウロン、イミダクロブリド、フィプロニル、硫酸ニコチン、ロテノン、メタルアルデヒド、マシン油、B Tや昆虫病原ウイルス等の微生物農薬、フェノキシカルブ、カルタップ、チオシクラム、ベンスルタップ、テブフェノジド、クロルフェナビル、エマメクチンベンゾエート、アセタミブリド、ニテンピラム、ピメトロジン、オレイン酸ナトリウム、なたね油等。

【0174】殺線虫剤：フェナミホス、ホスチアゼート、エトプロホス、メチルイソチオシアネート、1,3ジクロロプロベン、D C I P等。

【0175】殺ダニ剤：クロルベンジレート、フェニソプロモレート、ジコホル、アミトラズ、プロバルギット、ベンゾメート、ヘキシチアズクス、フェンブタチオキシド、ポリナクチン、キノメチオネット、クロルフェンソン、テトラジホン、アバメクチン、ミルベメクチン、クロフェンテジン、ビリダベン、フェンピロキシメート、テブフェンビラド、ビリミジフェン、フェノチオカルブ、ジエノクロル、エトキサゾール、ハルフェンブロックス等。

【0176】殺菌剤：チオファネートメチル、ペノミル、カルベンダゾール、チアベンダゾール、フォルベット、チカラム、ジラム、ジネブ、マンネブ、マンゼブ、ボリカーバメト、イブロベンホス、エジフェンホス、フサライド、プロベナゾール、イソプロチオラン、クロロタロニル、キャブタン、ポリオキシン、ブラストサイジンS、カスガマイシン、ストレプトマイシン、パリダマイシン、トリシクラゾール、ビロキロン、フェナジンオキシド、メブロニル、フルトニル、ベンシクロン、イブロジオン、ヒメキサゾール、メタラキシン、トリフルミゾール、トリホリン、トリアジメホン、ビテルタノール、フェナリモル、プロビコナゾール、シモキサニル、プロクロラズ、ペフラゾエート、ヘキサコナゾール、ミクロブタニル、ジクロメジン、テクロフタラム、プロビネ、ジチアノン、ホセチル、ビンコゾリン、プロシミドン、オキサジキシル、グアザチン、プロバモカルブ塩酸塩、フルアジナム、オキソリニック酸、ヒドロキシイソキサゾール、イミベンコナゾール、ジフェノコナゾール、メバニビリム等。

【0177】本発明の化合物は、半翅目害虫、鱗翅目害虫、鞘翅目害虫、双翅目害虫、膜翅目害虫、直翅目害虫、シロアリ目害虫、アザミウマ目害虫、ハダニ類、植物寄生性線虫類等の害虫に対して、優れた防除効果を示す。そのような害虫の例としては、以下の如き害虫類を例示することができる。

【0178】半翅目害虫、例えはホソヘリカメムシ(*Riptortus clavatus*)、ミナミオカ

メムシ (*Nezara viridula*)、メクラカメムシ類 (*Lygus* sp.)、アメリカバネナガカメムシ (*Blissus leucopterus*)、ナシゲンバイ (*Solanitis nashi*) 等のカメムシ類 (異翅類; HETEROPTERA)、ツマグロヨコバイ、ヒメヨコバイ類 (*Empoasca* sp., *Erythroneura* sp., *Circulifer* sp.) 等のヨコバイ類、トビイロウンカ (*Nilaparvata lugens*)、セジロウンカ (*Sogatella furcifera*)、ヒメトビンカ (*Laodelphax striatellus*) 等のウンカ類、*Psylla* sp. 等のキジラミ類、タバコナジラミ (*Bemisia tabaci*)、オシンツコナジラミ (*Trialeurodes vaporariorum*) 等のコナジラミ類、ブドウネアブラムシ (*Viteus vitifolii*)、モニアカラブラムシ (*Myzus persicae*)、リンゴアブラムシ (*Aphis pomi*)、ワタアブラムシ (*Aphis gossypii*)、*Aphis fabae*、ニセダイコンアブラムシ (*Rhopalosiphum pseudobrasicae*)、ジャガイモヒゲナガアブラムシ (*Aulacorthum solani*)、ムギミドリアアブラムシ (*Schizaphis graminum*) 等のアブラムシ類、クワコナカイガラムシ (*Pseudococcus comstocki*)、ルビーロウムシ (*Ceroplastes rubens*)、サンホゼカイガラムシ (*Comstockaspis perniciosa*)、ヤノネカイガラムシ (*Unaspis yanonensis*) 等のカイガラムシ類、サシガメ (*Rhodnius* sp.) 等。

【0179】鱗翅目害虫、例えばチャハマキ (*Homona magnanima*)、コカモンハマキ (*Adoxophyes orana*)、テングハマキ (*Sparganothis pilleriana*)、ナシヒメシングイ (*Grapholita molesta*)、マシシングイガ (*Leguminivora glycinivorella*)、コドリンガ (*Lasspyresia pomonella*)、*Eucosma* sp.、*Lobesia botrana* 等のハマキガ類、ブドウホソハマキ (*Eupoecilia ambigua*) 等のホソハマキガ類、*Bambalina* sp. 等のミノガ類、コクガ (*Nemapogon granellus*)、イガ (*Tineola translucens*) 等のヒロズコガ類、ギンモンハモグリガ (*Lyonetiaprunifolia*) 等のハモグリガ類、キンモンホソガ (*Phyllonorycterrigoniella*) 等のホソガ類、ミカンハモグリガ (*Phyllocnistis citrella*) 等のコハモグリガ類、コナガ (*Pl*

utella xylostella)、*Prays citri* 等のスガ類、ブドウカシバ (*Paranthrene regalis*)、*Synanthedon* sp. 等のスカシバ類、ワタアカミムシ (*Pectinophora gossypiella*)、ジャガイモガ (*Phthorimaea operculella*)、*Stomopteryx* sp. 等のキバガ類、モモシングイガ (*Carposina nipponensis*) 等のシンクイガ類、イラガ (*Monema flavaescens*) 等のイラガ類、ニカマイガ (*Chilo suppressalis*)、コブノメイガ (*Cnaphalocrociis medicinalis*)、*Ostrinia nubilalis*、アワノメイガ (*Ostrinia furnacalis*)、ハイマダラノメイガ (*Helicella undalis*)、ハチミツガ (*Galleriamellonella*)、*Elasmopalpus lignosellus*、*Loxostege sticticalis* 等のメイガ類、モンシロチョウ (*Pieris rapae*) 等のシロチョウ類、ヨモギエダシャク (*Ascodotis selenaria*) 等のシヤクガ類、オビカレハ (*Malacosoma neustria*) 等のカレハガ類、*Manduca sexta* 等のスズメガ類、チャドクガ (*Euproctis pseudocesparsa*)、マイマイガ (*Lymantria dispar*) 等のドクガ類、アメリカシロヒトリ (*Hyphantria cunea*) 等のヒトリガ類、タバコバッドワーム (*Heliothis virescens*)、ポールワーム (*Helicoverpa zea*)、シロイチモジヨトウ (*Spodoptera exigua*)、オオタバコガ (*Helicoverpa armigera*)、ハスモントウ (*Sphingopelta litura*)、ヨトウガ (*Mamestra brassicae*)、タマナヤガ (*Agrotis ipsilon*)、アフヨトウ (*Pseudaletia separata*)、イラクサキウンガ (*Trichoplusia ni*) 等のヤガ類等。

【0180】鞘翅目害虫、例えばドウガネブイブイ (*Anomala cuprea*)、マメガネ (*Popillia japonica*)、ヒメガネ (*Anomala rufocuprea*)、*Eutheola rugiceps* 等のコガネムシ類、ワイヤーワーム (*Agriotes* sp.)、*Conodeus* sp. 等のコメツキムシ類、ニジュウヤホシテントウ (*Epilachna vigintioctopunctata*)、インゲンテントウムシ (*Epilachna varivestis*) 等のテントウムシ類、コクヌストモドキ (*Triboleum castaneum*) 等のゴミムシダマシ類、ゴマグラカミキリ (*Anoplophora malasiaca*)、マツノマダ

ラカミキリ (*Monochamus alternatus*) 等のカミキリムシ類、インゲンマメゾウムシ (*Acanthoscelides obtectus*)、アズキゾウムシ (*Callosobruchus chinensis*) 等のマメゾウムシ類、コロラドハムシ (*Leptinotarsa decemlineata*)、コーンルートワーム (*Diabrotica s. p.*)、イネドロオイムシ (*Oulema oryzae*)、テンサイトビハムシ (*Chaetocnema concinna*)、*Phaedon cochlearias*、*Oulema melanopus*、*Dicladispa armigera* 等のハムシ類、*Apion godmani* 等のホソクチゾウムシ類、イネミズゾウムシ (*Lissorrhopterus oryzophilus*)、ワタミゾウムシ (*Anthonomus grandis*) 等のゾウムシ類、コクゾウムシ (*Sitophilus zeamais*) 等のオサゾウムシ類、キクイムシ類、カツオブシムシ類、シバンムシ類等。

【0181】双翅目害虫、例えばキリウジガガニボ (*Tipula atra*)、イネユシリカ (*Tanytarsus oryzae*)、イネシメントマバエ (*Orseolia oryzae*)、チュウカイミバエ (*Ceratit is capitata*)、イネミギワバエ (*Hydrellia griseola*)、オウトウショウジョウバエ (*Drosophila suzukii*)、フリッヅフライ (*Oscinella fricta*)、イネカラバエ (*Chlorops oryzae*)、インゲンモグリバエ (*Ophiomyia phaseoli*)、マメハモグリバエ (*Liriomyza trifolii*)、アカザモグリハナバエ (*Pegomya hyoscyami*)、タネバエ (*Hylemia platura*)、ソルガムフライ (*Atherigona soccata*)、イエバエ (*Musca domestica*)、ウマバエ (*Gastrophilus s. p.*)、サシバエ (*Stomoxys s. p.*)、ネッタイシマカ (*Aedes aegypti*)、アカイエカ (*Culex pipiens*)、シナハマダラカ (*Anopheles slakensis*)、コガタアカイエカ (*Culex tritaeniorhynchus*) 等。

【0182】膜翅目害虫、例えばクヤバチ類 (*Cephus s. p.*)、カタピロコバチ類 (*Harmolita s. p.*)、カブラハバチ類 (*Athalia s. p.*)、スズメバチ類 (*Vespa s. p.*)、ファイアアント類等。

【0183】直翅目害虫、例えばチャバネゴキブリ (*B. latella germanica*)、ワモンゴキブリ (*Periplaneta americana*)、ケラ (*Gryllotalpa africana*)、

バッタ (*Locusta migratoria migratorioides*)、*Melanoplus sanguinipes* 等。

【0184】シロアリ目害虫、例えば、ヤマトシロアリ (*Reticulitermes speratus*)、イエシロアリ (*Coptotermes formosanus*) 等。

【0185】アザミウマ目害虫、例えば、チャノキヨロアザミウマ (*Scirtothrips dorsalis*)、ミナミキヨロアザミウマ (*Thrips palmi*)、クロトニアザミウマ (*Heliothrip s haemorrhoidalis*)、ミカンキヨロアザミウマ (*Frankliniella occidentalis*)、イネクダアザミウマ (*Haplothrips aculeatus*) 等。

【0186】ハダニ類、例えばナミハダニ (*Tetranychus urticae*)、カンザワハダニ (*Tetranychus kanzawai*)、ミカンハダニ (*Panonychus citri*)、リンゴハダニ (*Panonychus ulmi*)、イエローマイト (*Eotetranychus carpin i*)、テキサスイトラスマイト (*Eotetranychus banksi*)、ミカンサビダニ (*Phyllocoptes oleivora*)、チャノホコリダニ (*Polyphagotarsonemus latus*)、ヒメハダニ (*Brevipalpus s. p.*)、ロビンネダニ (*Rhizoglyphus robini*)、ケナガコナダニ (*Tyrophagus putrescentiae*) 等。

【0187】植物寄生性線虫類、例えばサツマイモネコブセンチュウ (*Meloidogyne incognita*)、ネグサレセンチュウ (*Pratylenchus s. p.*)、ダイズシストセンチュウ (*Heterodera glycines*)、イネシンガレンセンチュウ (*Aphelenchoides besseyi*)、マツノザイセンチュウ (*Bursaphelenchus xylophilus*) 等。

【0188】その他有害動物、不快動物、衛生害虫、寄生虫、例えばスクミリンゴガイ (*Pomacea canaliculata*)、ナメクジ (*Inciliari a s. p.*)、アフリカマイマイ (*Achatina fulica*) 等の腹足綱類 (*Gastropoda*)、ダンゴムシ (*Armadillidium s. p.*)、ワラジムシ、ムカデ等の等脚目類 (*Isopoda*)、*Liposcelidis s. p.* 等のチャタテムシ類、*Ctenolepisma s. p.* 等のシミ類、*Pulex s. p.*、*Ctenocephalides s. p.* 等のノミ類、*Trichodectes s. p.* 等のハジラミ類、*Cimex s. p.* 等のトコジラミ類、オウシマダニ (*Boophilus microplus*)

s)、フトグチマダニ (*Haemaphysalis longicornis*) 等の動物寄生性ダニ類、ヒヨウヒダニ類等を擧げることができる。

【0189】更に、有機リン系化合物、カーバメート系化合物、合成分ビレスロイド系化合物、アシルウレア系化合物あるいは既存の殺虫剤に抵抗性を示す害虫に対しても有効である。

【0190】

【発明の効果】本発明の化合物は、半翅目害虫、鱗翅目害虫、鞘翅目害虫、双翅目害虫、膜翅目害虫、直翅目害虫、シロアリ目害虫、アザミウマ目害虫、ハダニ類、植物寄生性線虫類等の広範囲の有害生物に対して優れた防除効果を示し、また、抵抗性を帶びた有害生物をも防除できる。又は、本発明方法によれば触媒なしで両〇一位が例えばクロロ置換したような発明化合物が他のアリール基に導入された化合物が製造できる。

【0191】次に、代表的な製剤例をあげて製剤方法を具体的に説明する。化合物、補助剤の種類及び配合比率は、これのみに限定されることなく広い範囲で変更可能である。以下の説明において、%は重量百分率を示す。

【0192】製剤例1 乳剤

化合物(11-7) 30%、シクロヘキサンノン20%、ポリオキシエチレンアルキルアリールエーテル11%、アルキルベンゼンスルホン酸カルシウム4%及びメチルナフタリン3.5%を均一に溶解して乳剤とした。

【0193】製剤例2 水和剤

化合物(11-7) 10%、ナフタレンスルホン酸ホルマリン総合物ナトリウム塩0.5%、ポリオキシエチレンアルキルアリール0.5%、珪藻土2.4%、クレー6.5%を均一に混合粉碎して水和剤とした。

【0194】製剤例3 粉剤

化合物(11-7) 2%、珪藻土5%及びクレー9.3%を均一に混合粉碎して粉剤とした。

【0195】製剤例4 粒剤

化合物(11-7) 5%、ラウリルアルコール硫酸エステルのナトリウム塩2%，リグニンスルホン酸ナトリウム5%、カルボキシメチルセルロース2%及びクレー8.6%を均一に混合粉碎した。この混合物100重量部に水20重量部を加えて練合し、押出式造粒機を用いて1.4～3.2メッシュの粒状に加工したのち、乾燥して粒剤とした。

【0196】次に本発明化合物を有効成分とする有害生物防除剤の奏する効果について試験例をもって説明する。

【0197】試験例1 トビロウランカ殺虫試験

製剤例2に準じて調製した水和剤を500ppmの濃度に水で希釈した。その薬液にイネ茎葉を浸漬し、風乾後、試験管に静置した。その中にトビロウランカ幼虫5頭を放ち、脱脂綿で栓をした。その後、25℃の恒温室に置き、6日後に死虫数を調査し、数1の計算式により

死虫率を算出した。試験は2連続で行った。結果を表19～表22に示す。

【0198】

【数1】

$$\text{死虫率 (\%)} = \frac{\text{調査日の死虫数}}{\text{供試幼虫数}} \times 100$$

【0199】

【表19】

化合物番号	死虫率
I- 1	100
I- 7	100
I- 8	100
I- 9	100
I- 10	100
I- 13	100
I- 14	100
I- 15	100
I- 18	100
I- 17	100
I- 31	100
I- 32	100
I- 34	100
I- 59	100
I- 60	100
I- 62	100
I- 65	100
I- 66	100
I- 87	100
I- 88	100
I- 89	100
I- 90	100
I- 91	100
I- 93	100
I- 94	100
I- 95	100
I- 96	100
I- 97	100
I- 100	100
I- 110	100
I- 113	100

【0200】

【表20】

化合物番号	死虫率
I - 1 1 4	1 0 0
I - 1 1 7	1 0 0
I I - 1	1 0 0
I I - 2	1 0 0
I I - 3	1 0 0
I I - 4	1 0 0
I I - 5	1 0 0
I I - 7	1 0 0
I I - 8	1 0 0
I I - 9	1 0 0
I I - 1 0	1 0 0
I I - 1 1	1 0 0
I I - 1 3	1 0 0
I I - 1 4	1 0 0
I I - 1 5	1 0 0
I I - 1 6	1 0 0
I I - 1 7	1 0 0
I I - 1 8	1 0 0
I I - 1 9	1 0 0
I I - 2 0	1 0 0
I I - 2 3	1 0 0
I I - 2 4	1 0 0
I I - 4 0	1 0 0
I I - 4 1	1 0 0
I I - 6 9	1 0 0
I I - 7 0	1 0 0
I I - 7 1	1 0 0
I I - 7 2	1 0 0
I I - 7 3	1 0 0
I I - 7 4	1 0 0
I I - 7 5	1 0 0

【0 2 0 1】
【表 21】

化合物番号	死虫率
I I - 7 6	1 0 0
I I - 7 7	1 0 0
I I - 7 8	1 0 0
I I - 8 4	1 0 0
I I - 8 5	1 0 0
I I - 8 8	1 0 0
I I - 9 0	1 0 0
I I - 9 1	1 0 0
I I - 9 3	1 0 0
I I - 9 4	1 0 0
I I - 9 5	1 0 0
I V - 2	1 0 0
I V - 3	1 0 0
I V - 7	1 0 0
I V - 9	1 0 0
I V - 1 7	1 0 0
I V - 2 3	1 0 0
I V - 2 5	1 0 0
I V - 2 7	1 0 0
I V - 2 8	1 0 0
I V - 3 3	1 0 0
I V - 3 4	1 0 0
I V - 3 6	1 0 0
I V - 4 0	1 0 0
I V - 4 5	1 0 0
V - 3	1 0 0
V - 5	1 0 0
V - 7	1 0 0
V - 1 1	1 0 0
V - 1 2	1 0 0
V - 1 3	1 0 0

【0 2 0 2】
【表 22】

化合物番号	死虫率
V - 1 4	1 0 0
V - 1 5	1 0 0
V - 1 6	1 0 0
V - 2 0	1 0 0
V - 2 2	1 0 0
V - 2 3	1 0 0
V - 2 4	1 0 0
V - 2 6	1 0 0
V I - 5	1 0 0
V I - 7	1 0 0
V I - 1 3	1 0 0
V II - 1	1 0 0
V III - 2	1 0 0

【0203】試験例2 シロイチモジョトウ殺虫試験
製剤例2に準じて調製した水和剤を500 ppmの濃度に水で希釈した。その薬液にキャベツ葉を浸漬し、風乾後、容量60mlの塩化ビニル製のカップに入れた。その中にコナガ3齢幼虫10頭を放ち蓋をした。その後、25℃の恒温室に置き、6日後に死虫数を調査し、數1の計算式により死虫率を算出した。試験は1連制で行った。結果を表23、表24に示す。

【0204】

【表23】

化合物番号	死虫率
I- 1	100
I- 2	100
I- 7	100
I- 8	100
I- 9	100
I- 16	100
I- 17	100
I- 59	100
I- 60	100
I- 62	100
I- 65	100
I- 110	100
I- 111	100
I- 112	100
I- 114	100
II- 1	100
II- 2	100
II- 3	100
II- 4	100
II- 72	100
II- 73	100
II- 84	100
II- 85	100
II- 86	100
IV- 9	100
IV- 36	100
V- 1	100
V- 2	100
V- 3	100
V- 5	100
V- 7	100

【0205】

【表24】

化合物番号	死虫率
V- 9	100
V- 10	100
V- 11	100
V- 12	100
V- 14	100
V- 16	100
V- 17	100
V- 22	100
V- 23	100
V- 26	100
VI- 1	100
VIII- 2	100
VIII- 10	100
VIII- 12	100
VIII- 19	100

【0206】試験例3 ウリハムシ殺虫試験

製剤例2に準じて調製した水和剤を500 ppmの濃度に水で希釈した。その薬液5mlを容量60mlの塩化ビニル製カップに入れた20グラムの乾燥土に滴下した。さらに、ここにキュウリ種子5粒を入れ、混和し、ウリハムシ2齢幼虫を5頭放虫し、蓋をした。その後、25℃の恒温室に置き、5日後に死虫数を調査し、數1の計算式により死虫率を算出した。試験は2連制で行った。結果を表25に示す。

【0207】

【表25】

化合物番号	死虫率
I- 7	100
I- 8	100
I- 9	100
I- 10	100
I- 16	100
I- 17	100
II- 4	100
II- 5	100
II- 7	100
II- 9	100
II- 10	100
II- 13	100
II- 18	100
II- 20	100
II- 72	100
II- 73	100

【0208】試験例4 ナミハグダニ防除試験

製剤例2に準じて調製した水和剤を有効成分として500 ppmの濃度に水で希釈した。その薬液に、予めナミ

ハダニ成虫を接種しておいたダイズ苗を浸漬し、風乾した。処理後のダイズ苗は摂氏25度の恒温室に置き、13日後に生存虫数を調査し、数2の計算式により防除率

を求めた。結果を表26に示す。

【0209】

【数2】

$$\text{防除率 (\%)} = \frac{(1 - \text{無処理区の処理前成虫数})}{\text{処理区の処理前成虫数}} \times \frac{\text{処理区の調査日成虫数}}{\text{無処理区の処理日成虫数}} \times 100$$

【0210】

【表26】

化合物番号	死虫率
I-107	100
I I-70	95
I I-82	90
I I-95	95
I V-7	99
I V-23	100
I V-25	96
I V-28	95
I V-34	100
V-20	99
V-22	100
V I-1	91
V I-13	89
V III-10	97

フロントページの続き

(51) Int. C1. 7	識別記号	F I	テーマコード' (参考)
A O 1 N 43/653		A O 1 N 43/653	N
43/76		43/76	
43/78		43/78	B
43/80	101	43/80	101
C O 7 D 213/71		C O 7 D 213/71	
213/85		213/85	
213/89		213/89	
249/12	512	249/12	512
261/10		261/10	
263/46		263/46	
275/03		277/36	
277/36		277/40	
277/40		277/48	
277/48		277/56	
277/56		277/64	
277/64		307/68	
307/68		333/34	
333/34		333/36	
333/36		333/38	

333/38

409/04

2 1 3

409/04

275/02

2 1 3

(72) 発明者 西山 清利
静岡県磐田郡福田町塩新田408番地の1
株式会社ケイ・アイ研究所内

(72) 発明者 朝日田 光晴
静岡県磐田郡福田町塩新田408番地の1
株式会社ケイ・アイ研究所内

(72) 発明者 和田 信英
静岡県磐田郡福田町塩新田408番地の1
株式会社ケイ・アイ研究所内

(72) 発明者 矢野 裕幸
静岡県小笠郡菊川町加茂1809番地

(72) 発明者 小松 正明
静岡県小笠郡菊川町加茂1809番地

(72) 発明者 藤沢 豊一
静岡県小笠郡菊川町加茂1809番地

(72) 発明者 嶋津 刑徳
静岡県浜松市佐鳴台6丁目10番地の48